

**VERFAHRESENTWICKLUNG ZUR SYNTHESE
VON 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL UND
KOHLENHYDRATCARBONSÄUREN
AUF BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte
Dissertation
vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Joachim Hirth
aus Groß-Umstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	14.11.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	03.02.2003

Darmstadt 2003

D 17

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis November 2002 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte. Seine Diskussionsbereitschaft und sein Interesse waren bei der Durchführung der Arbeit stets förderlich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Markus Bicker, der durch seine tatkräftige Unterstützung sowie seine Diskussionsbereitschaft zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Herrn Dr.-Ing. Thomas Richter, Herrn Dipl.-Ing. Matthias Jung, Herrn Dr.-Ing. Alexander Krämer, Herrn Dr.-Ing. Dirk Bröll, Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Henk sowie Frau Dipl.-Ing. Simone Hain danke ich für immer vorhandene Diskussionsbereitschaft und gute Arbeitsatmosphäre. In diesem Sinne danke ich auch Herrn Dipl.-Ing. Ralf Loschek und Frau Dipl.-Ing. Astrid Ohl.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. J. Hampe und Herrn Dipl.-Ing. J. Kayembe, Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Einzeltropfenextraktionen.

Bei den Mitarbeitern der Institutswerkstätten und besonders bei den Herren H. Jung, J. Uehlken und R. Wendel möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die schnelle Erledigung meiner Aufträge bedanken. Herrn W. Schanz danke ich für die Durchführung der Wasserbestimmungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei der FAUDI-Stiftung, Frankfurt für die finanzielle Unterstützung und bei der Südzucker AG, Offstein für die Bereitstellung von Chemikalien und die Durchführung von Analysen.

für Corinna

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen, veröffentlicht oder zur Patentierung angemeldet:

J. Hirth,

Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren aus wässrigen Lösungen durch Reaktivextraktion,
Vortrag anlässlich der Tagung des Dechema/GVC-Gemeinschaftsausschusses „Extraktion“
2001 in Frankfurt am Main.

J. Hirth, H. Vogel,

Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren aus wässrigen Lösungen durch Reaktivextraktion,
Posterbeitrag anlässlich der Dechema Jahrestagungen 2002 in Wiesbaden.

J. Hirth, M. Bicker, H. Vogel,

Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren aus wässrigen Lösungen durch Reaktivextraktion,
Chem. Ing. Tech. **2002**, 74, 345-350.

J. Hirth, M. Bicker, H. Vogel,

Isolation of Carbohydrate Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Reactive Extraction,
Chem. Eng. Technol. **2002**, submitted for publication.

J. Hirth, M. Bicker, H. Vogel,

Trennung von Glucoseoxigenaten durch Reaktivextraktion,
Chem. Ing. Tech. **2002**, zur Veröffentlichung eingereicht.

M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel,

Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfural in Sub- an Supercritical Acetone,
Green Chemistry **2002**, submitted for publication.

J. Hirth, H. Vogel,

Verfahren zur Trennung von Glucuron-, Glucon- und Glucarsäure,
Patentanmeldung in Kooperation mit der Südzucker AG, O.Z. 10227432.0, Anmeldedatum
20.06.2002.

Zusammenfassung

Der industriellen Nutzung von Kohlenhydraten steht das Problem der Überfunktionalisierung entgegen, was durch die hohe Anzahl von OH-Gruppen annähernd gleicher chemischer Reaktivität verursacht wird. Zur technischen Erschließung dieses Rohstoffpotenzials bieten sich zwei prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten an:

1. Der Abbau an Funktionalisierung durch Dehydratisierung dient der Gewinnung universeller technischer Zwischenprodukte. Beispiele hierfür sind die Synthesen von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) oder Glucosyloxymethylfurfural (α -GMF). Von Nachteil ist hierbei der stöchiometrische Massenverlust und die damit verbundenen erhöhten Herstellkosten.
2. Alternativ können Kohlenhydrate unter weitgehendem Erhalt ihrer Struktur und somit der natürlichen Syntheseleistung zu wertvollen Spezialprodukten veredelt werden, wie z. B. durch Oxidation zu Kohlenhydratcarbonsäuren. Durch die Bindung des preiswerten Sauerstoffs werden Endprodukte mit erhöhter molarer Masse gewonnen, was aus ökonomischer Sicht besonders vorteilhaft ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide genannten Möglichkeiten aufgegriffen. Durch den Einsatz alternativer Synthesewege sowie Stofftrennoperationen wurde versucht ihre technische Gewinnung in Hinblick auf Ökologie und Ökonomie zu optimieren.

Dehydratisierung von D-Fructose sowie D-Isomaltulose in nah- und überkritischem Wasser

Als alternatives Reaktionsmedium zur Dehydratisierung von D-Fructose und D-Isomaltulose zu HMF bzw. α -GMF wurde **nah- und überkritisches Wasser** eingesetzt. Neben der Fähigkeit Protonen für die säurekatalysierte Dehydratisierung zu liefern, stellt nah- bzw. überkritisches Wasser ein alternatives, umweltfreundliches und leicht abtrennbares Lösungsmittel dar, dessen Lösungsmiteileigenschaften über die physikalischen Parameter Druck und Temperatur in weiten Bereichen einstellbar sind.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde versucht, das Potenzial von nah- und überkritischem Wasser als Reaktionsmedium zur Dehydratisierung von Fructose abzuschätzen.

Die Durchführung der Dehydratisierungsexperimente erfolgte in einer kontinuierlich betriebenen **Hochdruckströmungsrohrapparatur**. In dieser sind Temperaturen bis maximal 450 °C und Drücke bis zu 45 MPa realisierbar. Um den Verweilzeitbereich von 1,5 bis 180 s abzudecken, wurden drei Strömungsrohrreaktoren mit unterschiedlichen Reaktorvolumina eingesetzt. Zur **Analyse** der Reaktionsprodukte wurden zwei HPLC-Systeme aufgebaut, die nach den Trennmechanismen Ionenausschluss sowie Anionenaustausch separieren.

Die **Fructosedehydratisierung** wurde bei einem Druck von 25 MPa in einem Temperaturbereich von 220 bis 380 °C bei Verweilzeiten von 3 bis 180 s untersucht. Die maximale Selektivität bezüglich HMF von ca. 30 % wird bei 250...280 °C nach 30 s Verweilzeit erreicht, da Wasser unter diesen nahkritischen Bedingungen aufgrund des erniedrigten pK_W -Wertes als saurer bzw. basischer Katalysator fungieren kann. Als weitere Nebenprodukte wurden neben Spuren von Glycerinaldehyd und Glucose hauptsächlich Methylglyoxal, Ameisen-, Lävulin- und Milchsäure sowie Furfural gefunden. Wie das Selektivitäts/Umsatz-Verhalten zeigt, wird die HMF-Bildung durch in situ gebildete organische Säuren katalysiert. Dies konnte auch durch die Experimente mit Essigsäurezusatz bestätigt werden. Durch diesen wird die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose bei einer gleichzeitigen Steigerung der Selektivität bezüglich HMF deutlich erhöht. Die kinetischen Auswertungen zeigen, dass der Abbau der Fructose im Rahmen der Fehlergrenzen durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie beträgt ohne Katalysatorzusatz 96 kJ mol⁻¹. Zugesezte Salze wie Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat nehmen bereits in sehr geringer Konzentration von 400 ppm (g g⁻¹) einen drastischen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen.

Primärer Reaktionspfad bei der **Dehydratisierung von D-Isomaltulose** in nahkritischem Wasser ist die hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindung zu Glucose und Fructose. Es gelingt jedoch einen Teil der Isomaltulose direkt zum strukturanalogen α -GMF zu dehydratisieren (maximale Selektivität 5,5 %). Nach

Zusatz von Essigsäure konnte kein α -GMF mehr nachgewiesen werden. Die primär gebildeten Monosaccharide Glucose und Fructose reagieren analog der Fructosedehydratisierung, wobei sich Fructose als das wesentlich reaktivere Monosaccharid erweist.

Synthese und Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren

Zur **Oxidation von D-Isomaltulose** in nahkritischem Wasser wurden verschiedene technisch relevante Oxidationsmittel wie H_2O_2 , KNO_3 und HNO_3 auf ihre Aktivität hin untersucht. Bei Verwendung von H_2O_2 , KNO_3 konnten keine Oxidationsprodukte nachgewiesen werden; der Reaktionsverlauf entsprach dem der Isomaltulosedehydratisierung ohne Säurezusatz. Nur im Falle von Salpetersäure konnten Oxigenate im Produktgemisch nachgewiesen werden. Neben geringen Mengen an Gluconsäure wurde als Hauptoxidationsprodukt 2-Ketogluconsäure gefunden, deren Selektivität maximal 21 % betrug. Im Vergleich zu der von HEINEN ET AL. untersuchten heterogenkatalysierten Oxidation von Fructose mit Luftsauerstoff an einem BiPd/C-Kontakt wurde eine geringere Gesamtselektivität bezüglich der Oxigenate gefunden.^[135]

Die kostenintensive Isolierung der Oxidationsprodukte aus den wässrigen Reaktionslösungen stellt bis dato eine ökonomische Hürde dar. Diese erfolgt heutzutage durch Kristallisation ihrer Calcium- oder Natriumsalze, durch Chromatographie an Ionenaustauschersäulen oder via Elektrodialyse.^[77, 128] Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Potenzial der alternativen **Reaktivextraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren aus wässriger Lösung am Beispiel der Modells substanz D-Gluconsäure** untersucht werden.

Durch Rührzellenexperimente wurden die Verteilungskoeffizienten bestimmt, mittels Einzeltropfenextraktion die Stoffdurchgangskoeffizienten. Die Bestimmung des Säuregehaltes in der wässrigen Phase erfolgte via HPLC; der Wassergehalt beider Phasen wurde nach Karl-Fischer quantifiziert.

Zur Extraktion von D-Gluconsäure wurden verschiedene sowohl einfache als auch kombinierte Extraktionsmittel auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht. Rein physikalisch wirkende Extraktionsmittel ohne zusätzliche Reaktivkomponente sind zur

Extraktion von D-Gluconsäure nicht geeignet. Auf Grund dessen wurden die Gleichgewichtsverteilungen von D-Gluconsäure in zahlreichen kombinierten Extraktionsmitteln bestehend aus einem Tri-*n*-alkylamin als Reaktivkomponente und einem Lösungsmittel bestimmt. Von allen untersuchten Extraktionsmittelsystemen erwies sich das System 1-Butanol/Tri-*n*-octylamin mit Abstand als am besten geeignet. Nach Optimierung ergaben sich folgende Parameter:

- Reaktivkomponente: Tri-*n*-octylamin (TOA)
- Lösungsmittel: 1-Butanol
- Amin/Alkohol-Massenverhältnis: 0,2
- Amin/Säure-Molverhältnis: 2

(Bei einem Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w} = 1$ und einer Temperatur von 40 °C.)

Unter Verwendung dieses hochsynergistischen Extraktionsmittelsystems werden Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure von 3,5 erreicht.

Problematisch bei der Verwendung dieses Extraktionsmittelsystems ist die stark verzögerte **Phasenkoaleszenz**, weshalb die Beschleunigung der Phasentrennung ein technisch wichtiger Aspekt ist. Neben apparativen Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einsatz von Faserbettkoaleszenzabscheidern mit Stahlwollepäckung, konnten auch Temperaturerhöhung auf 60 °C sowie Elektrolytzusätze (500 ppm Natriumsulfat) eine Beschleunigung der Phasenseparation bewirken. Werden höhere Konzentrationen an Natriumsulfat zugesetzt, so ist ein deutlicher Rückgang der Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure zu beobachten. Aus diesem Grunde gelingt die Reextraktion der organischen Phase neben wässrigen Laugen auch mit wässrigen Natriumsulfatlösungen.

In industriellen Syntheseprozessen wie Fermentierung oder heterogenkatalysierter Partialoxidation ist es notwendig, Kohlenhydratcarbonsäuren in Gegenwart nicht umgesetzter Kohlenhydrate zu extrahieren. Hierzu wurde die Extraktion von D-Gluconsäure mit dem optimierten Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA in Gegenwart variabler **Glucosezusätze** durchgeführt. Die Anwesenheit von Glucose in der Feedlösung führt zu einer weiteren Steigerung der Säureextraktion. Die Selektivität

gegenüber der Glucose-Coextraktion $S_{\text{Säure/Glucose}}$ liegt dabei im gesamten Konzentrationsbereich bei über 14.

Die Bestimmung des **zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten** der D-Gluconsäureextraktion erfolgt am System 1-Hexanol/TOA. Unter der Annahme, dass der Reaktionsort an der Phasengrenze liegt, wurde in Rührzellenexperimenten gezeigt, dass der Stoffübertragungsprozess transportlimitiert ist. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde der zeitabhängige Stoffdurchgangskoeffizient an Einzeltropfen bestimmt, der maximal, nach kürzester experimentell zugänglicher Verweilzeit, $1,7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ beträgt. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den in Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Extraktion von Wein-^[41], Salicyl-^[166] sowie Propansäure^[42] mit Trialkylamin/Alkohol-Systemen.

Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen wurde ein erster Verfahrensvorschlag zur Isolierung von D-Gluconsäure aus wässriger Reaktionslösung gemacht. Die Substitution der bis dato eingesetzten Stofftrennoperationen durch die Reaktivextraktion ist somit eine ökonomische Alternative.

Abschließend wurde untersucht, in wie weit sich die Ergebnisse der Gluconsäureextraktion mit 1-Butanol/TOA auf die Extraktion weiterer Glucoseoxigenate übertragen lassen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Glucuron-, D-Glucon- und D-Glucarsäure deutliche Abstufungen von ca. einer Zehnerpotenz aufweisen. Gegenüber herkömmlichen Reaktivextraktionen, bei denen nur eine Isolierung von Stoffen möglich ist, kann durch Verwendung dieses Extraktionsmittelsystems gleichzeitig eine **Trennung der Glucoseoxigenate** erreicht werden. Ein Verfahrenskonzept, das dieses realisiert, wurde aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	4
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
3.1	ÜBERKRITISCHE FLUIDE	6
3.2	ÜBERKRITISCHES WASSER.....	9
3.2.1	Struktur des Wassers	9
3.2.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften	9
3.3	FLÜSSIG-FLÜSSIG-EXTRAKTION	13
3.3.1	Thermodynamik von Flüssig-Flüssig-Systemen	13
3.3.1.1	<i>Phasengleichgewicht und NERNSTscher Verteilungssatz</i>	<i>13</i>
3.3.1.2	<i>Selektivität des Extraktionsmittels</i>	<i>15</i>
3.3.2	Kinetik des Stoffaustausches.....	16
3.3.2.1	<i>Modelle zur Stoffübertragung an fluiden Phasengrenzen.....</i>	<i>16</i>
3.3.2.2	<i>Stoffübergang und Reaktion.....</i>	<i>20</i>
3.3.3	Fluiddynamik	23
3.3.3.1	<i>Dispersion.....</i>	<i>24</i>
3.3.3.2	<i>Stofftransport im Tropfen</i>	<i>24</i>
3.3.3.3	<i>Koaleszenz</i>	<i>25</i>
3.3.4	Reaktivextraktion von organischen Säuren aus verdünnten wässrigen Lösungen	27
3.3.4.1	<i>Aliphatische Amine als Reaktivkomponente</i>	<i>28</i>
3.3.4.2	<i>Verwendung von Lösungsmitteln</i>	<i>29</i>
3.3.4.3	<i>Charakterisierung der Säure-Amin-Komplexe</i>	<i>30</i>
3.3.4.4	<i>Modellierung des Gleichgewichtes</i>	<i>32</i>
3.3.4.5	<i>Einfluss des pH-Wertes auf das Verteilungsgleichgewicht.....</i>	<i>33</i>
3.4	5-HYDROXYMETHYLFURFURAL	34
3.4.1	Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten	35
3.4.2	Verfügbare Rohstoffressourcen zur HMF-Synthese	38
3.4.3	Verfahren der HMF-Synthese, Stand der Forschung	39
3.4.4	Dehydratisierung von D-Fructose zu HMF in homogenen, wässrigen Systemen.....	41
3.4.5	Glucosyloxymethylfurfural als HMF-Strukturanalogon	45
3.5	KOHLENHYDRATCARBONSÄUREN.....	46
3.5.1	Anwendungsmöglichkeiten oxidierter Kohlenhydrate.....	46
3.5.2	Technische Synthese von Kohlenhydratcarbonsäuren	48
3.5.3	Struktur und Eigenschaften von Kohlenhydratcarbonsäuren	50
3.5.3.1	<i>D-Gluconsäure.....</i>	<i>50</i>

3.5.3.2	<i>D-Glucarsäure und D-Glucuronsäure</i>	52
4	EXPERIMENTELLER TEIL	54
4.1	DEHYDRATISIERUNG UND OXIDATION VON KOHLENHYDRATEN IN ÜBERKRITISCHEM WASSER	54
4.1.1	Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckapparatur	54
4.1.2	Praktische Durchführung der Experimente	58
4.2	EXTRAKTION VON KOHLENHYDRATCARBONSÄUREN	59
4.2.1	Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte.....	59
4.2.2	Kinetische Messungen in der Rührzelle	60
4.2.3	Experimentelle Bestimmung des Stoffdurchganges an Einzel-tropfen	62
4.3	ANALYTIK	65
4.3.1	Wassergehalt nach KARL-FISCHER.....	65
4.3.2	HPLC	66
4.3.2.1	<i>Ionenausschlusschromatographie</i>	66
4.3.2.2	<i>Anionenaustauschchromatographie</i>	70
5	ERGEBNISSE.....	73
5.1	DEHYDRATISIERUNG VON D-FRUCTOSE IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	73
5.1.1	Allgemeines.....	73
5.1.2	Temperatur- und Druckeinfluss.....	74
5.1.3	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie.....	79
5.1.4	Einfluss der Protonenkonzentration	80
5.1.5	Elektrolyteinfluss	83
5.2	DEHYDRATISIERUNG VON D-ISOMALTULOSE IN NAHKRITISCHEM WASSER	85
5.2.1	Dehydratisierung unter neutralen Bedingungen.....	85
5.2.2	Einfluss der Protonenkonzentration	87
5.3	OXIDATION VON D-ISOMALTULOSE IN NAHKRITISCHEM WASSER.....	88
5.4	ISOLIERUNG VON D-GLUCONSÄURE AUS WÄSSRIGER LÖSUNG DURCH REAKTIVEXTRAKTION.....	89
5.4.1	Extraktionsmittelscreening.....	89
5.4.1.1	<i>Extraktion mit Lösungsmitteln ohne Reaktivkomponente</i>	89
5.4.1.2	<i>Extraktion mit Extraktionsmittelsystemen</i>	91
5.4.1.3	<i>Extraktion mit Alkohol/Tri-n-octylamin-Systemen</i>	96
5.4.1.4	<i>Variation des Amin Alkohol-Verhältnisses</i>	98
5.4.2	Extraktion mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA	99
5.4.2.1	<i>Koaleszenz am Faserbett</i>	100
5.4.2.2	<i>Temperatureffekte</i>	100

5.4.2.3	<i>Elektrolyteinfluss</i>	101
5.4.2.4	<i>Einfluss von Glucosezusätzen</i>	106
5.4.2.5	<i>Direkte Säureextraktion aus Natrium-D-gluconat</i>	107
5.4.2.6	<i>Reextraktion aus der organischen Phase</i>	108
5.4.3	Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten im Extraktionsmittelsystem 1-Hexanol/TOA	110
5.4.3.1	<i>Allgemeine Aspekte</i>	110
5.4.3.2	<i>Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes</i>	111
5.4.3.3	<i>Ermittlung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten an Einzeltropfen</i> 113	
5.5	EXTRAKTIVE TRENNUNG DER GLUCOSEOXIGENATE.....	116
5.5.1	Extraktion der Einzelsubstanzen	116
5.5.1.1	<i>Extraktion von D-Glucarsäure</i>	116
5.5.1.2	<i>Extraktion von D-Glucuronsäure</i>	120
5.5.1.3	<i>Vergleich der Glucon-, Glucar- und Glucuronsäureextraktion</i>	121
5.5.2	Extraktion eines Gemisches	122
5.6	ISOLIERUNG VON MILCHSÄURE AUS WÄSSRIGER LÖSUNG DURCH REAKTIVEXTRAKTION.....	124
5.6.1	Elektrolyteinfluss	124
5.6.2	Einfluss von Glucosezusätzen	125
6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	127
6.1	DEHYDRATISIERUNG VON D-FRUCTOSE IN NAH- UND ÜBER-KRITISCHEM WASSER.....	127
6.2	DEHYDRATISIERUNG VON D-ISOMALTULOSE IN NAHKRITISCHEM WASSER ...	130
6.3	OXIDATION VON D-ISOMALTULOSE IN NAHKRITISCHEM WASSER.....	132
6.4	ISOLIERUNG VON D-GLUCONSÄURE AUS WÄSSRIGER LÖSUNG DURCH REAKTIVEXTRAKTION.....	134
6.5	EXTRAKTIVE TRENNUNG DER GLUCOSEOXIGENATE.....	139
7	AUSBLICK	141
8	LITERATURVERZEICHNIS	143

9	ANHANG	151
9.1	HERSTELLERVERZEICHNIS	151
9.1.1	Chemikalien	151
9.1.2	Geräte	153
9.2	DEHYDRATISIERUNG VON D-FRUCTOSE	156
9.2.1	Allgemeines.....	156
9.2.2	Grafische Darstellung der Ergebnisse	157
9.2.3	Tabellarische Darstellung der Ergebnisse	168
9.3	DEHYDRATISIERUNG VON D-ISOMALTULOSE	182
9.4	OXIDATION VON D-ISOMALTULOSE	184
9.4.1	Grafische Darstellung der Ergebnisse	184
9.4.2	Tabellarische Darstellung der Ergebnisse	186
9.5	EXTRAKTION VON D-GLUCONSÄURE AUS WÄSSRIGER LÖSUNG	189
9.5.1	Allgemeines.....	189
9.5.2	Grafische Darstellung der Ergebnisse	190
9.5.3	Tabellarische Darstellung der Ergebnisse	202
9.6	EXTRAKTIVE TRENNUNG DER GLUCOSEOXIGENATE.....	220
9.7	ISOLIERUNG VON MILCHSÄURE AUS WÄSSRIGER LÖSUNG DURCH REAKTIVEXTRAKTION.....	225

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	
1-BuOH	1-Butanol
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AcOH	Essigsäure
DMSO	Dimethylsulfoxid
FDA	Furandicarbonsäure
GMF	Glucosyloxymethylfurfural
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	High pressure liquid chromatography
jato	Jahrestonnen
MeGly	Methylglyoxal
MIBK	Methylisobutylketon
RI	Brechungsindex
RKK	Rührkesselkaskade
SCF	Supercritical fluid
SCW	Supercritical water
SCWO	Supercritical water oxidation
STR	Strömungsrohrreaktor
TA	Terephthalsäure

Griechische Symbole		Dimension
β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
δ	Grenzschichtdicke	m
γ	Aktivitätskoeffizient	-
ϵ_r	relative statische Dielektrizitätskonstante	-
η	Dynamische Viskosität	Pa s
μ	Dipolmoment	Debye
μ	chemisches Potenzial	J mol^{-1}
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
ν	molares Amin/Säure-Verhältnis	mol mol^{-1}
ρ	Dichte	g cm^{-3}
τ	(mittlere) Verweilzeit	s

Lateinische Symbole		Dimension
A	Fläche	m^2
A^C	Kohlenstoffausbeute	$\% (\text{mol mol}^{-1})$
Bo	Bodenstein-Zahl	-
c	molare Konzentration	mol L^{-1}
d	Durchmesser	m
D	FICKsche Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_S	Selbstdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Extraktions- bzw. Verteilungsgrad	kg kg^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
f	Frequenz	s^{-1}
G	Freie Enthalpie	kJ mol^{-1}
$H(t)$	Verweilzeitspektrum	s^{-1}
I	Ionenstärke	mol L^{-1}
J	Stoffmengenstromdichte	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	(verschieden)
k^o	Overall- bzw. Stoffdurchgangskoeffizient	m s^{-1}
K	Verteilungskoeffizient	-
K^0	NERNSTsche Verteilungskoeffizient	-
K^*	Reaktionsgleichgewichtskonstante	(verschieden)
K_S	Dissoziationskonstante	(verschieden)
K_W	Ionenprodukt des Wassers	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$
L	Länge	m
$m; \dot{m}$	Masse; Massenstrom	$\text{g}; \text{g min}^{-1}$
M	molare Masse	g mol^{-1}
n	Reaktionsordnung	-
$n; \dot{n}$	Stoffmenge; Stoffmengenstrom	$\text{mol}; \text{mol min}^{-1}$
N	Kesselzahl einer Rührkesselkaskade	-
p	Druck	Pa
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
R	ideale Gaskonstante	$8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Reynoldszahl	-
S	integrale Selektivität	$\% (\text{mol mol}^{-1})$
S	Selektivität des Extraktionsmittels	-
$S(t)$	Verweilzeit-Summenfunktion	-
t	Zeit	s
t_k	Koaleszenzzeit	s
T	Temperatur	$\text{K}, ^\circ\text{C}$
U	Umsatz	$\% (\text{mol mol}^{-1})$
$V; \dot{V}$	Volumen; Volumenstrom	$\text{m}^3; \text{m}^3 \text{min}^{-1}$

Lateinische Symbole (Fortsetzung)		Dimension
$V_{o/w}$	Phasenmassenverhältnis zu Anfang	kg kg ⁻¹
V_R	Reaktorvolumen	m ³
w	Massenanteil	% (g g ⁻¹)
x	Stoffmengenanteil	% (mol mol ⁻¹)
z	Ortskoordinate	m

Indices	
0 (Null)	Kennzeichnung des Ausgangszustandes
i	Kennzeichnung der Komponente i bzw. innen
c	kritisch
max.	maximal
NTP	Normalbedingungen (25 °C und 0,1 MPa)
t	bezüglich der Zeit
Tr.	bezüglich eines Tropfens
o; org.	bezüglich der Extraktionsmittelphase
w; wässr.	bezüglich der wässrigen Phase

1 Einleitung

Die Menge der jährlich gebildeten Biomasse, ca. 200 Mrd. t, besteht zu 95 % aus Kohlenhydraten.^[1] Bisläng wird nur ein Bruchteil davon als industrieller Rohstoff genutzt. Ein Ziel zukünftiger industrieller Forschung wird es sein, im verstärkten Maße die bis dato eingesetzten fossilen Rohstoffe durch nachwachsende zu ersetzen. Als Ausgangsverbindungen eignen sich insbesondere Kohlenhydrate, da diese zum einen die größte Verfügbarkeit aufweisen und zum anderen in hoher Homogenität zugänglich sind. Zum Beispiel stellt Saccharose, mit einer Weltjahresproduktion von 123 Mio. t, die am besten verfügbare, jährlich nachwachsende niedermolekulare Verbindung dar.^[2]

Einer weitergehenden technischen Nutzung steht das Problem der Überfunktionalisierung entgegen, welche durch die hohe Anzahl von OH-Gruppen annähernd gleicher chemischer Reaktivität verursacht wird.^[3] Um Kohlenhydrate industriell zu nutzen, sind selektive chemische oder biochemische Transformationen, vorzugsweise in leicht abtrennbaren Lösungsmitteln, erforderlich. Hierzu bieten sich zwei prinzipielle Möglichkeiten an: Zum einen der Abbau an Funktionalisierung zur Gewinnung technischer Zwischenprodukte wie z. B. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF); zum anderen können Kohlenhydrate unter weitgehendem Erhalt ihrer Struktur und somit der natürlichen Syntheseleistung zu spezialisierten Endprodukten veredelt werden, wie z. B. im Falle der Kohlenhydratcarbonsäuren (Zuckersäuren). Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide genannten Beispiele aufgegriffen. Durch Einsatz alternativer Synthesewege sowie Stofftrennoperationen wurde versucht ihre technische Gewinnung in Hinblick auf Ökologie und Ökonomie zu optimieren.

5-Hydroxymethylfurfural als Zwischenprodukt

5-Hydroxymethylfurfural stellt eine Schlüsselverbindung an der Schnittstelle zwischen Kohlenhydrat- und Petrochemie dar.^[4] Es ist die Vorstufe eines der Terephtalsäure strukturanalogen Zwischenproduktes, welches zur Darstellung von Polymeren dient. HMF ist nach säurekatalysierter Dehydratisierung aus D-Fructose oder anderen ketohexosehaltigen Kohlenhydraten wie Saccharose oder Inulin synthetisierbar.^[3]

Die bisher bekannten Syntheseverfahren erlauben jedoch keine großtechnische und ökonomische Herstellung von HMF, da sich diese entweder durch ungünstige Produktselektivitäten oder durch aufwendige und somit kostenintensive Produktisolierung kennzeichnen. Deshalb sind weitere aufwendige Forschung und neue innovative Ansätze notwendig, um das Ziel, die Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens, zu erreichen.

Wie bei anderen Reaktionen, ist auch der Reaktionsverlauf der Dehydratisierung von D-Fructose stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Eine mögliche neue Innovation, die unter anderem Thema dieser Arbeit sein soll, liegt somit in der systematischen Variation der Lösungsmittelparameter und der Reaktionsbedingungen. Weiterhin wäre es wünschenswert, auf den Einsatz der korrosiven und schwer abtrennbaren Katalysatorsäuren verzichten zu können. Ein alternatives, umweltfreundliches Lösungsmittel, mit optimal einstellbaren Lösungseigenschaften und der Fähigkeit Protonen für sauerkatalysierte Dehydratisierungsreaktionen zu liefern, ist nah- und überkritisches Wasser. Zahlreiche Untersuchungen zur Dehydratisierung verschiedener Alkohole in nah- und überkritischen Wasser belegen, dass dieses Reaktionsmedium erfolgreich eingesetzt werden kann.^[5, 9, 11] Für den Einsatz von nah- oder überkritischem Wasser als Reaktionsmedium spricht zudem dessen günstiger Preis sowie dessen ökologische Eigenschaften.

Kohlenhydratcarbonsäuren als Spezialprodukte

Kohlenhydratcarbonsäuren haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. in Bereichen der Lebensmittelindustrie als Säuerungsmittel, als Abbindeverzögerer in Beton, als Komplexbildner für Calcium- und Eisenionen in Reinigungs- und Waschmitteln sowie ihre peracetylierten Derivate als Bleichmittelaktivatoren in Perboratbleichen.^[123] Letztere weisen gegenüber den derzeit verwendeten Substanzen (z. B. TAED) bessere ökologische Eigenschaften auf. Ihre technische Darstellung ist auf Grund des ungünstigen Selektivitäts/Umsatz-Verhaltens der heterogenkatalysierten Partialoxidation der Kohlenhydrate^[6] bzw. der vorzeitigen Produktinhibierung bei fermentativen Prozessen problematisch, d. h. wirtschaftliche Selektivitäten sind nur bei geringen Umsätzen erreichbar. Eine weitere ökonomische Hürde stellt die

kostenintensive Isolierung der Oxidationsprodukte aus den wässrigen Reaktions- bzw. Fermentationslösungen dar. Sie erfolgt heutzutage durch Kristallisation ihrer Calcium- oder Natriumsalze, durch Chromatographie an Ionenaustauschersäulen oder via Elektrodialyse.^[77, 128]

Die Entwicklung eines Oxidationsprozesses, durch welchen hohe Umsatzgrade erreichbar wären, sowie eine ökonomischen Trennmethode zur Isolierung der Zuckersäuren sind daher die Schlüssel zur Realisierung eines wirtschaftlichen Gesamtverfahrens. Auf Grund der hohen Sauerstofflöslichkeit könnte überkritisches Wasser ein alternatives Reaktionsmedium zur Oxidation der Kohlenhydrate darstellen, durch dessen Anwendung hohe Umsätze erreichbar sein könnten. Eine alternative, ökonomische Methode zur Produktisolierung stellt außerdem die Reaktivextraktion der Zuckersäuren dar.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, alternative umweltfreundliche Produktionsverfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural als technisches Zwischenprodukt sowie von Kohlenhydratcarbonsäuren als anwendungsspezifische Endprodukte auf ihre technische Realisierbarkeit hin zu untersuchen.

Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Bei der Synthese von HMF aus D-Fructose sollte das Potenzial von nah- und überkritischem Wasser als dehydratisierendes Reaktionsmedium aufgezeigt werden. Die kinetischen Parameter bezüglich des Fructoseumsatzes sollten ermittelt werden. Weiterhin sollte die Einflüsse zugesetzter organischer Säuren und verschiedener Salze auf das Reaktionsgeschehen untersucht werden. Die gewonnen Erkenntnisse sollten anschließend auf die Synthese des strukturanalogen Glucosyloxymethylfurfural (α -GMF) aus D-Isomaltulose übertragen werden, um das Potenzial dieser Reaktion im Reaktionsmedium SCW abzuschätzen.

Synthese und Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren

Zur Produktion von Kohlenhydratcarbonsäuren sollten folgende alternative Ansätze hinsichtlich der Synthese als auch der Produktisolierung untersucht werden:

Zur homogenen Oxidation der Kohlenhydrate, unter Verwendung verschiedener Oxidantien, war die Einsetzbarkeit von nah- und überkritischem Wasser als Reaktionsmedium zu untersuchen.

Zur Produktisolierung sollte am Beispiel der Modellschubstanz D-Gluconsäure das Potenzial der Reaktivextraktion mit kombinierten Extraktionsmitteln bestimmt werden. Hierzu waren in einem Screening verschiedene Extraktionsmittelsysteme auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu untersuchen. Am optimalen System sollten anschließend genaue thermodynamische sowie kinetische Daten hinsichtlich des Stoffüberganges ermittelt werden. Auch die Einflüsse verschiedener Parameter, wie z. B. Temperatur, Elektrolyt- und Glucosezusätze, auf das Extraktionsgeschehen waren zu bestimmen.

Eine abschließende Studie sollte die Möglichkeit der Übertragbarkeit auf andere Kohlenhydratcarbonsäuren prüfen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Überkritische Fluide

Bringt man eine Substanz über ihre kritische Temperatur und über ihren kritischen Druck, so geht diese in ein überkritisches Fluid (supercritical fluid, SCF) über. Unter diesen Bedingungen verschwindet die Phasengrenze, welche zuvor den flüssigen und gasförmigen Zustand voneinander trennte und es ist nicht mehr möglich das überkritische Fluid durch weitere Kompression in den flüssigen Aggregatzustand zurückzuführen. In Abb. 3-1 ist das überkritische Phasengebiet und der kritische Punkt, in dem die Dampfdruckkurve endet, für ein Einkomponentensystem skizziert.

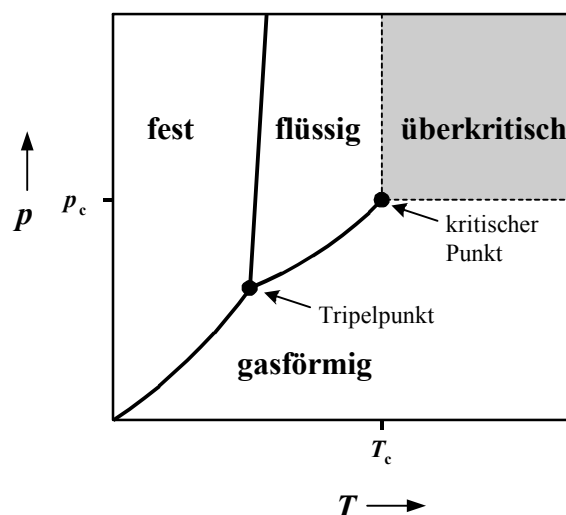


Abb. 3-1 Der kritische Punkt und das überkritische Phasengebiet in einem Einkomponentensystem.^[7]

Tab. 3-1 gibt die kritischen Daten einiger ausgewählter Substanzen wieder. Es zeigt sich, dass die kritischen Parameter unpolarer Stoffe viel tiefer liegen als die polarer Stoffe.

Überkritische Fluide kombinieren die Vorteile des gasförmigen und des flüssigen Aggregatzustandes: Sie zeichnen sich durch gasähnliche Transporteigenschaften (Eigendiffusionskoeffizienten und Viskositäten) bei flüssigkeitsähnlichen Dichten aus. Durch geringfügige Temperatur- oder Druckänderung in der Nähe des kritischen

Punktes, kann das spezifische Gewicht des überkritischen Fluids in weiten Bereichen zwischen gas- und flüssigkeitsähnlichen Werten durchgestimmt werden (vgl. Abb. 3-2). Hierdurch ist die Beeinflussung wichtiger physikalisch-chemischer Lösungsmitteleparameter wie zum Beispiel die Dielektrizitätskonstante (Lösungsmittelpolarität), die Dissoziationskonstante, die spezifische Wärmekapazität, die Viskosität und der Eigendiffusionskoeffizient möglich. Es ergeben sich somit zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von überkritischen Fluiden als universelle Lösungsmittel bzw. Reaktionsmedien, sowohl für polare als auch für unpolare Stoffe. Auf Grund dessen eignen sich überkritische Fluide zum Beispiel auch als selektive und gut recyclebare Extraktionsmittel.^[8]

Tab. 3-1 Die kritischen Daten einiger ausgewählter Reinsubstanzen.^[7, 33]

Substanz	krit. Temperatur $T_c / ^\circ\text{C}$	kritischer Druck p_c / MPa	kritische Dichte $\rho_c / \text{g cm}^{-3}$
Sauerstoff	-119	5,00	0,44
Kohlendioxid	31	7,38	0,47
N ₂ O	36	7,24	0,45
Aceton	235,0	4,6	0,28
Methanol	239,5	8,1	0,27
Wasser	374,2	22,12	0,32

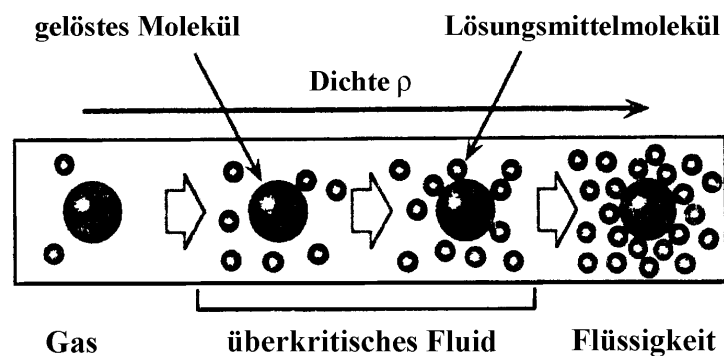


Abb. 3-2 Schematische Darstellung der Teilchendichte und der intermolekularen Wechselwirkungen als Funktion der Dichte bei Gasen, überkritischen Fluiden und Flüssigkeiten.^[7]

Werden chemische Reaktionen in nah- oder überkritischen Fluiden durchgeführt, so kann durch Variation der Lösungsmittelparameter Einfluss auf die Reaktionsmechanismen, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten genommen werden.^[9]

In Phasendiagrammen von Mehrkomponentensystemen erhöht sich die Zahl der Freiheitsgrade gemäß der GIBBSSchen Phasenregel. In einem Zweikomponentensystem erhält man anstelle eines kritischen Punktes nun eine kritische Kurve. Im einfachsten Falle verbindet diese Kurve die kritischen Punkte der binären Mischung bei variabler Zusammensetzung. Abb. 3-3 gibt ein solches einfaches Phasendiagramm wieder.^[10]

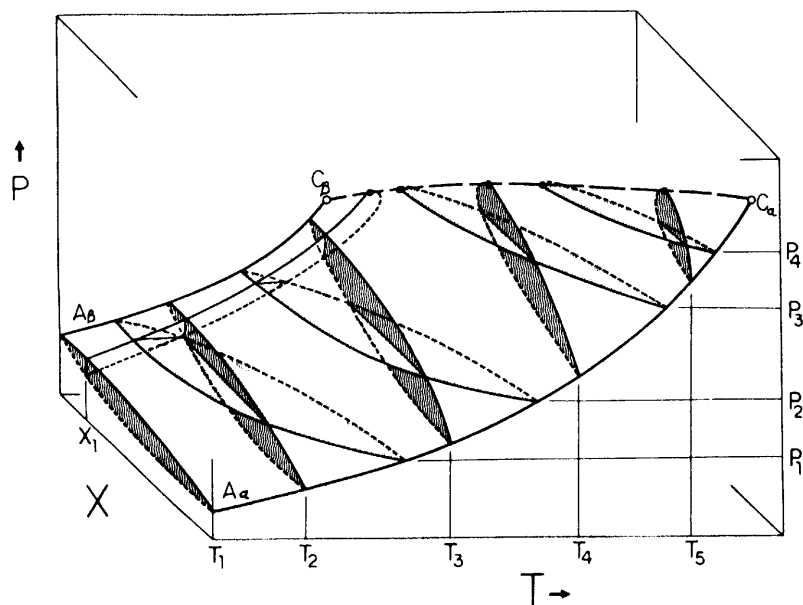


Abb. 3-3 Dampf-Flüssig-Phasendiagramm eines Zweikomponentensystemes.^[10]

Liegt in einem Zweikomponentensystem die gelöste Substanz in relativ geringen Konzentrationen vor, so wird das binäre Phasenverhalten durch das Phasendiagramm des reinen Lösungsmittels dominiert.^[11]

Als universelles nah- und überkritisches Lösungsmittel eignet sich insbesondere Wasser, da es ideale ökonomische, ökologische und sicherheitstechnische Eigenschaften aufweist. Im folgenden Kapitel soll deshalb auf die Struktur von Wasser sowie dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften näher eingegangen werden.

3.2 Überkritisches Wasser

3.2.1 Struktur des Wassers

Wasser ist das am häufigsten verwendete Lösungsmittel in Natur und Technik. Es zeichnet sich durch zahlreiche besondere Eigenschaften aus, die ihre Erklärung im strukturellen Aufbau des Wassers finden. Das Wassermolekül besitzt ein starkes permanentes Dipolmoment ($\mu_{\text{perm.}} = 1,85$ Debye). Durch die hohe Polarität der Wasserstoff-Sauerstoffbindung und der vorhandenen freien Elektronenpaare des Sauerstoffs sind Wassermoleküle in der Lage ein dreidimensionales Netz aus Wasserstoff-Brückenbindungen zu bilden. Dieses ist Ursache der relativ hohen Schmelz- und Siedepunkte sowie der Dichteanomalie.

Aus Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung, IR- und Raman-Spektroskopie ist heute bekannt, dass die Nahordnung bzw. die Orientierung der Moleküle im **Wassers** dem des hexagonalen Eises I_h entspricht; lediglich die Fernordnung ist verloren gegangen.^[12, 13, 14]

Diese Nahordnung bleibt - wenn auch verzerrter - in **überkritischem Wasser** (supercritical water, SCW) mit mittlerer und hoher Dichte erhalten.^[15] Mit abnehmender Dichte des überkritischen Wassers unter $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ zerfällt die verzerrt tetraedrische Nahstruktur, Wasserstoff-Brückenbindungen brechen und Cluster entstehen.^[16] Diese bestehen aus drei bis fünf Wassermolekülen und tragen endständige Hydroxylgruppen.^[17]

Im **gasförmigen Zustand** nehmen die intermolekularen Abstände nochmals zu und die Wassermoleküle liegen nun als Monomere vor.

3.2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die **Dichte ρ** von überkritischem Wasser kann mittels der Zustandsgrößen Druck und Temperatur in weiten Bereichen zwischen gas- und flüssigkeitsähnlichen Werten

variiert werden. Bei Betrachtung der Stoffeigenschaften kommt ihr eine zentrale Bedeutung zu, da durch sie die intermolekularen Distanzen direkt beeinflusst werden können. Die daraus resultierende Beeinflussung anderer physikalisch-chemischer Parameter erweitert das Anwendungsgebiet von überkritischem Wasser als Lösungs- und Reaktionsmedium maßgeblich. Die Dichte nimmt isotherm mit steigendem Druck und isobar mit abnehmender Temperatur zu. Am **kritischen Punkt bei 374,2 °C und 22,12 MPa** ist der Gradient maximal; die kritische Dichte beträgt $0,315 \text{ g cm}^{-3}$.^[18]

Wasser besitzt eine sehr hohe statische **relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r** unter Umgebungsbedingungen ($\epsilon_r = 78,5$ bei 25 °C und 0,1 MPa).^[19] Diese ist Ursache für das gute Lösungsvermögen von Salzen und polaren Molekülen. Mit steigender Temperatur und fallender Dichte nimmt die relative Dielektrizitätskonstante und somit die Lösungsmittelpolarität ab und erreicht im überkritischen Phasengebiet Werte zwischen 2 und 25.^[20] Überkritisches Wasser eignet sich demnach als schwach polares Lösungsmittel (vergleichbar Aceton: $\epsilon_r = 20,7$) für unpolare Stoffe. Chemische Reaktionen, die bei unterkritischen Bedingungen in einem mehrphasigen Reaktantensystem ablaufen, können unter überkritischen Bedingungen in homogener Phase durchgeführt werden. Somit können chemische Umsetzungen, welche durch den langsamen Fluid-Fluid-Stoffdurchgang durch die Phasengrenze limitiert sind, stark beschleunigt werden.

In Wasser entstehen durch Autoprotolyse Hydronium- und Hydroxidionen. Die **Dissoziationskonstante K_W** , definiert durch das Ionenprodukt $K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$, beträgt unter Normalbedingungen $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ bzw. $\text{p}K_W = 14$, d. h. nur ein sehr geringer Anteil des Wassers liegt dissoziiert und somit ionisch vor. In folgendem Diagramm (s. Abb. 3-4) ist die Dissoziationskonstante des Wassers über einen großen Temperatur- und Druckbereich aufgetragen.^[21]

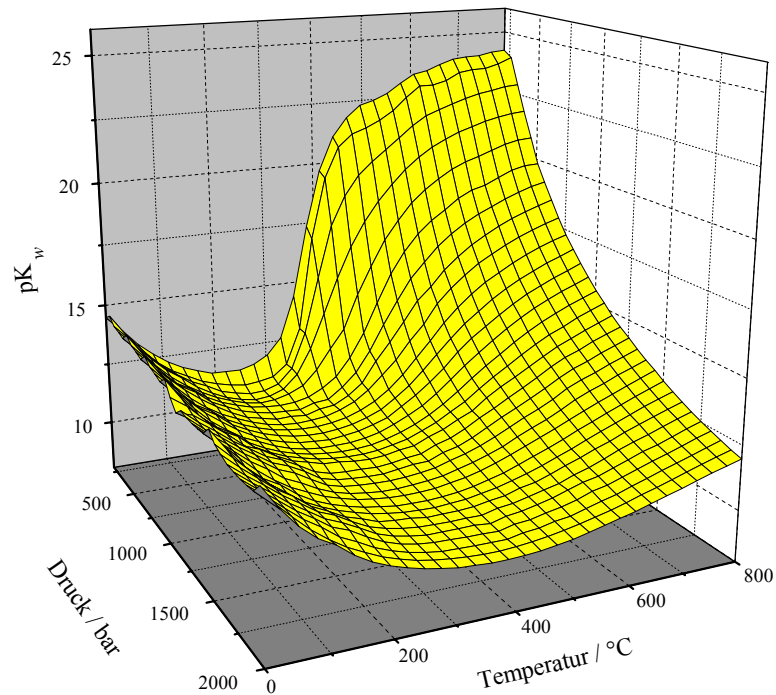


Abb. 3-4 Die Dissoziationskonstante von Wasser - dargestellt als pK_w - als Funktion von Druck und Temperatur.^[21]

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass Wasser bei überkritischen Temperaturen kaum dissoziiert vorliegt, also hohe pK_w -Werte aufweist. Dagegen findet man bei nahkritischen Temperaturen (250...350 °C) pK_w -Werte, die auf eine deutlich ausgeprägtere Autoprotolyse hinweisen als bei Standardtemperatur. Über den Grad der Eigendissoziation kann Einfluss auf den Verlauf einer chemischen Reaktion genommen und diese somit in eine bestimmte Richtung gelenkt werden: Ionische Reaktionsmechanismen sind bei niedrigen pK_w -Werten bevorzugt, nichtionische (radikalische) dagegen eher bei hohen pK_w -Werten.^[22]

Die Transporteigenschaften wie **Selbstdiffusionskoeffizienten** D_s und dynamische **Viskosität** η sind in überkritischem Wasser ebenfalls eine Funktion der Fluidichte und somit zwischen gas- und flüssigkeitsähnlichen Werten kontinuierlich variierbar.^[23, 24, 25]

Nah- und überkritisches Wasser stellt ein universelles und vielseitig einsetzbares Reaktionsmedium für polare und unpolare Stoffe dar, da die physikalisch-chemischen Eigenschaften ohne Wechsel des eigentlichen Lösungsmittels via Temperatur und Druck eingestellt werden können. Die Substitution bislang eingesetzter Lösungsmittel

durch SCW bietet deshalb zahlreiche **verfahrenstechnische Vorteile**, wie zum Beispiel:

- Die Problematik heterogener Reaktantensysteme und der damit verbunden Diffusionslimitierung durch die Phasengrenze kann trotz Verzichts auf ökologisch und sicherheitstechnisch bedenkliche Lösungsmittel überwunden werden.
- Einfache Abscheidung unpolarer Reaktanten nach Unterschreiten der kritischen Zustandsgrößen (z. B. Druckwechsel).
- Durch gezielte Anpassung der Lösungsmittelparameter (ϵ_r , K_W) können chemische Reaktionen in gewünschte Richtungen dirigiert werden und somit neue Reaktionswege erschlossen werden.
- SCW besitzt eine hohe Wärmekapazität, wodurch es bei exothermen Reaktionen nur zu einer geringen Temperaturerhöhung kommt und Hot-Spots vermieden werden können.

Bedingt durch die hohen kritischen Daten ($p_c = 22,1$ MPa; $T_c = 374$ °C) entstehen beim Einsatz von SCW naturgemäß auch **Nachteile**, wie:

- hohe Investitionskosten für Anlagenteile, da die Materialien temperatur-, druck- und insbesondere auch korrosionsbeständig sein müssen,
- Mangel an Stoffdaten in diesen Druck- und Temperaturbereich,
- unzureichende Stabilität einiger Stoffe bei überkritischen Temperaturen und
- höheres Gefahrenpotenzial durch Hochdruckanlagen.

Eine gute Übersicht über bereits untersuchte Reaktionen in überkritischem Wasser wie z. B. Dehydratisierungen oder Partialoxidationen bieten VOGEL ET AL.^[26] oder SAVAGE^[27].

3.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Das selektive Entfernen eines oder mehrerer Stoffe aus einer Lösung mit Hilfe eines flüssigen Extraktionsmittels, das in der Lösung nicht oder nur teilweise löslich ist, wird als Flüssig-Flüssig-Extraktion bezeichnet. Die Phase, aus der ein Wertstoff extrahiert werden soll, stellt die Feed- oder Abgeberphase dar. Nach erfolgter Extraktion wird die verarmte Abgeberphase Raffinat genannt. Die Extraktionsmittelpphase, die nach der Extraktion den Wertstoff aufgenommen hat, wird als Extrakt bezeichnet (vgl. Abb. 3-5).^[29]

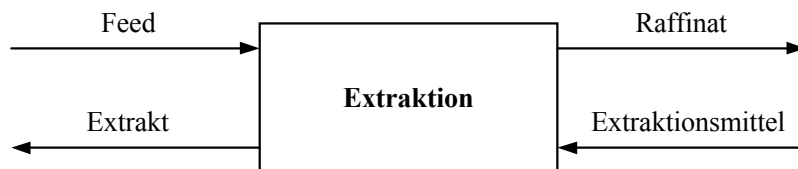


Abb. 3-5 Stoffströme der Extraktion.

Extraktive Stofftrennverfahren sind der Rektifikation insbesondere dann überlegen, wenn die Komponenten des zu trennenden Gemisches thermisch instabil sind, nahezu gleiche Siedepunkte aufweisen oder Azeotrope miteinander bilden. Des Weiteren bietet sich die Extraktion als ökonomische Alternative an, um gering konzentrierte hochsiedende Wertstoffe aus wässrigen Lösungen zu isolieren. Die Rektifikation wäre in diesem Falle unwirtschaftlich, da zur Überwindung der Verdampfungsenthalpie des Wassers sehr große Energiemengen aufgebracht werden müssen.

3.3.1 Thermodynamik von Flüssig-Flüssig-Systemen

3.3.1.1 Phasengleichgewicht und NERNSTScher Verteilungssatz

In einem thermodynamischen System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sind nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nur solche Vorgänge möglich, bei denen die freie Enthalpie G konstant bleibt oder abnimmt. Am Ende aller

Ausgleichsvorgänge wird das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wenn G minimal wird. Für ein zweiphasiges System lassen sich hieraus die Bedingungen des Phasengleichgewichtes ableiten.^[28]

- thermisches Gleichgewicht $T^{(1)} = T^{(2)}$ (3-1)

- mechanisches Gleichgewicht $p^{(1)} = p^{(2)}$ (3-2)

- chemisches Gleichgewicht $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ (3-3)

Zwei Phasen stehen demnach im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sich in beiden Phasen die Drücke, die Temperaturen und die chemischen Potenziale aller Komponenten angeglichen haben (3-1...3).

Für das chemische Potenzial einer Komponente i in einem realen Flüssigkeitsgemisch bzw. einer realen Lösung gilt:

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3-4)$$

$\mu_{i,0}$: chemisches Standardpotenzial / J mol⁻¹

x_i : Molenbruch der Komponente i

γ_i : Aktivitätskoeffizient.

Für Flüssigkeitsgemische, in denen Komponenten über weite Temperaturbereiche im flüssigen Aggregatzustand vorliegen (z. B. 1-Butanol), wird als chemisches Standardpotenzial das Potenzial der reinen Flüssigkeit verwendet. Der Zustand der unendlichen Verdünnung dagegen wird als chemisches Standardpotenzial für Lösungen von elektrolytischen und nichtelektrolytischen Feststoffen (z. B. Natriumchlorid, Glucose) verwendet.

Einsetzen von Gleichung (3-4) in die Bedingung des stofflichen Gleichgewichtes (3-3) liefert nach Umformung:

$$\frac{\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)}}{\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}} = e^{\frac{\mu_{i,0}^{(2)} - \mu_{i,0}^{(1)}}{RT}} = K_i^0 \quad (3-5)$$

Für ideal verdünnte Lösungen können die Aktivitätskoeffizienten zu eins gesetzt werden und man erhält aus Gleichung (3-5) den NERNSTschen Verteilungssatz:

$$K_i^0 = \frac{x_i^{(1)}}{x_i^{(2)}} \quad (3-6)$$

K_i^0 : NERNSTsche Verteilungskoeffizient / -.

Der NERNSTsche Verteilungssatz stellt analog dem HENRYschen Gesetz ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen dar. Die Verteilungskoeffizienten K_i sind in der Realität konzentrationsabhängig.^[29] Neben der zu vernachlässigenden Druckabhängigkeit^[30] zeigt sich eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber der Temperatur. In der Praxis wird der Verteilungskoeffizient meistens als Verhältnis der Massenanteile $w_i^{(1)} / w_i^{(2)}$ der Komponente i in beiden Phasen angegeben. Der Verteilungskoeffizient bestimmt die Kapazität einer theoretischen Trennstufe in der Extraktion.

Für den Ablauf einer chemischen Reaktion nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema



kann in die Bedingung des stofflichen Gleichgewichtes (3-3) die Molmenge dn_i durch die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i ersetzt werden. Unter Verwendung von Gleichung (3-4) folgt nach umformen das Massenwirkungsgesetz:^[31]

$$K^*(T) = \prod_{i=1}^k (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad (3-8)$$

K^* : thermodynamische Gleichgewichtskonstante

3.3.1.2 Selektivität des Extraktionsmittels

Neben der Extraktion des Wertproduktes kann es auch zur Coextraktion von Wasser oder anderen Substanzen kommen. Zur technischen Beurteilung eines Extraktionsmittelsystems wird deshalb die sogenannte Selektivität S eingeführt, welche

als der Quotient der Verteilungskoeffizienten die Extraktion von zwei Komponenten miteinander vergleicht:

$$S_B^A = \frac{K_A}{K_B} \quad (3-9)$$

S : Selektivität der Extraktion von Stoff A bezogen auf die Coextraktion von Stoff B

Nur im Falle einer Selektivität von $S > 1$ kann Stoff A (z. B. die Kohlenhydrat-carbonsäure) gegenüber Stoff B (z. B. Wasser) in der organischen Phase angereichert werden. Sollte die Selektivität $S = 1$ sein, so ist das Verhältnis von Stoff A zu B sowohl im Raffinat als auch im Extrakt gleich. In diesem Falle wäre durch die Extraktion keine Anreicherung von Komponente A gegenüber B möglich.

3.3.2 Kinetik des Stoffaustausches

Unter dem Begriff der Stoffaustauschkinetik versteht man in der Flüssig-Flüssig-Extraktion die Gesetzmäßigkeiten, die den Stofftransport aus der Abgeberphase durch die Phasengrenzfläche hinweg in die Aufnehmerphase beschreiben. Durch kinetische Modellierung werden Aussagen über die Geschwindigkeit von Stoffaustauschprozessen getroffen.

3.3.2.1 Modelle zur Stoffübertragung an fluiden Phasengrenzen

Die Geschwindigkeit des nichtreaktiven Stoffaustauschs ist durch Transportvorgänge an der Phasengrenze limitiert. Literaturbekannte Modelle zur Beschreibung der rein physikalischen Stoffübertragung sind die Zweifilm-, die Penetrations- und die Oberflächenerneuerungstheorie.^[29, 32] Die Zweifilmtheorie beschreibt den Stoffübergang unter stationären Bedingungen; während Penetrations- und der Oberflächenerneuerungstheorie einen auch in den durchgeführten Experimenten vorliegenden instationären Stoffübergang voraussetzen.

Zweifilmtheorie und Overall-Konzept

Die Zweifilmtheorie^[29, 33] (LEWIS und WHITMAN, 1924) ist das einfachste Modell zur Beschreibung von Stofftransportprozessen an fluiden Phasengrenzen. Innerhalb dieses Modells werden folgende Annahmen und Vereinfachungen gemacht:

- Die Kerne beider Phasen (Bulk) sind turbulent durchmischt.
- Beiderseits der Phasengrenze existieren laminare Grenzschichten der Dicke δ_i in denen der Stoffübergang ausschließlich durch molekulare Diffusion erfolgt. Diese Diffusion stellt den einzigen Transportwiderstand dar.
- An der Grenzfläche stehen beide Phasen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Phasengleichgewicht stellt sich spontan ein.
- Der Stoffübergang erfolgt stationär, d. h. es kommt zu keiner Stoffakkumulation im Phasengrenzbereich.

In Abb. 3-6 ist der Konzentrationsverlauf der übergehenden Komponente nach dem Zweifilmmodell dargestellt.

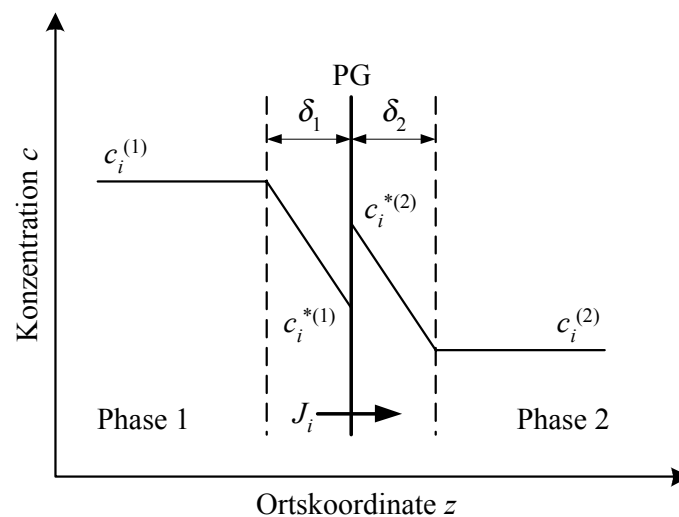


Abb. 3-6 Modell des Stofftransports nach der Zweifilmtheorie.

Die Konzentrationsdifferenz der übergehenden Komponente zwischen Bulkbereich und der Phasengrenze stellt analog dem FICKschen Gesetz die treibende Kraft des

Stoffübergangs dar. Für die laminaren Unterschichten beider Phasen gelten folgende Stoffübergangsgleichungen:

$$J_i^{(1)} = \beta_i^{(1)}(c_i^{(1)} - c_i^{*(1)}) ; \quad J_i^{(2)} = \beta_i^{(2)}(c_i^{(2)} - c_i^{*(2)}) \quad (3-10)$$

J_i : Stoffmengenstromdichte / mol s⁻¹ m⁻²

β_i : Stoffübergangskoeffizient ($\beta_i = D_i / \delta$) / m s⁻¹

c_i : Bulkkonzentration / mol m⁻³

c_i^* : Grenzflächenkonzentration (Gleichgewichtskonzentration) / mol m⁻³.

Mit der Beziehung des Phasengleichgewichtes $K_i = c_i^{*(1)} / c_i^{*(2)}$ und der Stationaritätsbedingung $J_i^{(1)} = J_i^{(2)}$ folgt nach Substitution der in der Regel unbekannten Grenzflächenkonzentrationen:

$$J_i = k_i^o (c_i^{(1)} - K_i c_i^{(2)}) \quad (3-11)$$

k_i^o : Overall- bzw. Stoffdurchgangskoeffizient / m s⁻¹.

Hierbei werden beide Stoffübergangskoeffizienten durch einen sogenannten Overall-Koeffizienten (bzw. Stoffdurchgangskoeffizienten) k_i^o ersetzt. Er beinhaltet die Stoffübergangswiderstände (β_i)⁻¹ beider Phasen und kann selbst auf beide Phasen bezogen werden. Der gesamte Widerstand des Stoffdurchgangs durch beide Phasen wird hierdurch formal in die Grenzschicht einer Phase gelegt.

Obwohl die Gültigkeit der Zweifilmtheorie bis heute umstritten ist und die Turbulenztheorien (Penetrations- und Oberflächenenerneuerungstheorie) dem wirklichen Geschehen des Stofftransports eher gerecht werden, besitzt die Zweifilmtheorie bis heute große Bedeutung in der Auslegung verfahrenstechnischer Prozesse. Die Ergebnisse der Zweifilmtheorie korrelieren mit den realen Verhältnissen unter reaktionstechnischen Aspekten betrachtet oftmals besser als die der komplexeren Turbulenztheorien.^[29, 34]

Penetrationstheorie

Die Penetrationstheorie (HIGBIE, 1934) beschreibt den Stofftransport im Gegensatz zur Zweifilmtheorie als instationären Vorgang.

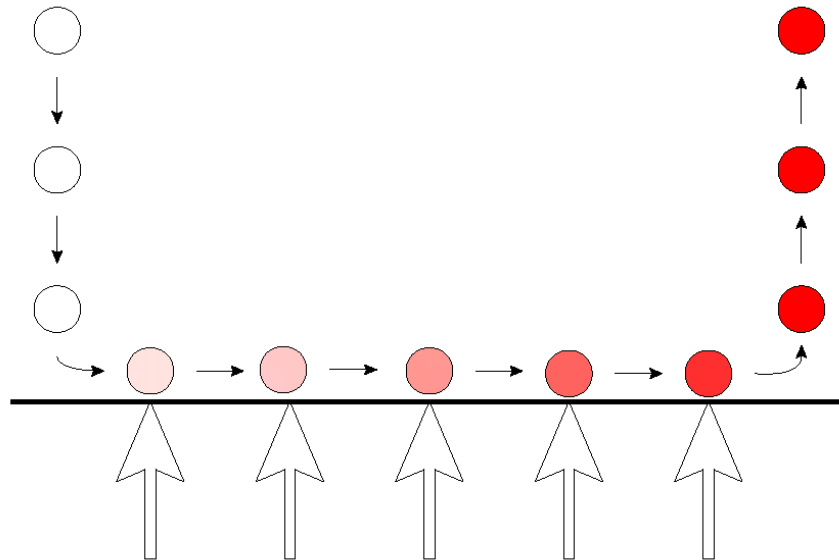


Abb. 3-7 Instationäre Beladung von Fluidelementen an der Phasengrenze nach der Penetrationstheorie.^[28]

Grundlegende Modellvorstellung ist die Annahme, dass starre Fluidelemente aus dem Bulk der Phase an die Phasengrenzfläche transportiert werden und dort identische Zeit verweilen. Während dieser definierten Verweilzeit τ erfolgt instationäre Diffusion der Übergangskomponente in das Volumenelement analog dem zweiten FICKschen Gesetz (vgl. Abb. 3-7):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (3-12)$$

D_i : FICKsche Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Die Fluidelemente verlassen nach Ablauf der Verweilzeit die Phasengrenze und gelangen wieder in den Kern der Phase. Die Lösung der Differentialgleichung (3-12) unter Beachtung der entsprechenden Randbedingungen via Laplace-Transformation und Integration über die Zeit liefert folgende Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten:^[28, 35]

$$\beta_i = 2 \sqrt{\frac{D_i}{\pi \tau}} \quad (3-13)$$

Die Stoffübergangskoeffizienten nach der Penetrationstheorie sind im Gegensatz zu denen der Zweifilmtheorie zeitabhängige Größen. War nach der Zweifilmtheorie die Dicke der laminaren Grenzschicht die experimentell unzugängliche Größe, so ist es hier die Verweilzeit τ der Fluidelemente an der Phasengrenze.

Oberflächenerneuerungstheorie

Die Oberflächenerneuerungstheorie (DANCKWERT, 1951) stellt eine Weiterentwicklung der Penetrationstheorie dar. Sie geht davon aus, dass durch turbulente Strömungen ständig neue Fluidelemente an die Phasengrenze gelangen und dort bereits etablierte Elemente verdrängen. Es ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten an der Phasengrenze. Die Oberfläche selbst wird hierdurch ständig erneuert, was quantitativ durch den Oberflächenerneuerungsfaktor s wiedergegeben wird. Dieser stellt das Verhältnis der erneuerten Fläche pro Zeiteinheit zur Gesamtfläche dar. In reziproker Form gibt er die mittlere Lebensdauer eines Fluidelements an der Phasengrenze wieder. Als Verweilzeitfunktion wird das natürliche Zerfallsgesetz gewählt.

Nach der Oberflächenerneuerungstheorie ergibt sich für den Stoffübergangskoeffizienten folgende Beziehung:^[35]

$$\beta_i = \sqrt{s D_i} \quad (3-14)$$

s : Oberflächenerneuerungsfaktor / s⁻¹.

3.3.2.2 Stoffübergang und Reaktion

Geschwindigkeitsbestimmend für den Stoffübergang ohne chemische Reaktion sind maßgeblich die Transportvorgänge von und zur Phasengrenze. Der Umsolvatisierungsprozess beim Phasenwechsel erfolgt dagegen sehr schnell, weshalb sich an der Grenzfläche das Phasengleichgewicht einstellen kann.^[34, 37] Bei der

Reaktivextraktion überlagert die chemische Reaktion den physikalischen Transportprozess. Zur kinetischen Untersuchung des reaktiven Stoffüberganges ist es daher notwendig den Reaktionsort zu bestimmen (im Bulk oder an der Phasengrenze) und den die prozesslimitierenden Schritt abzuschätzen (transport- oder reaktionslimitiert).

Reaktionsort

Sind alle Reaktanten jeweils ausschließlich in nur einer Phase löslich, so erfolgt die chemische Reaktion an der Phasengrenze (Grenzschichtreaktion). Ist jedoch eine der Reaktionskomponenten in nennenswerten Umfang in beiden Phasen löslich und ist die chemische Reaktion deutlich langsamer als der Stofftransportprozess (Reaktionslimitierung), so kann sich die Reaktion im Extremfalle auf das Volumen einer Phase ausdehnen (Volumenreaktion); der Anteil der Reaktion im Film kann in diesem Falle vernachlässigbar klein werden.^[36, 37]

Zur experimentellen Bestimmung des Reaktionsortes können Rührzellenexperimente herangezogen werden. Liegt der Reaktionsort an der Phasengrenze, so hängt der Stoffstrom ausschließlich von der Größe der Phasengrenzfläche, den Konzentrationen der Komponenten und im Fall der Transportlimitierung von der Konvektion innerhalb der Phasen ab, nicht aber vom Volumen der Bulkphasen. Bei Volumenreaktionen ist die Geschwindigkeit des Stofftransportes dagegen abhängig vom Bulkvolumen der Phasen.^[34]

Transport- oder Reaktionslimitierung

Erfolgt die chemische Reaktion an der Phasengrenze, so ist die Wechselwirkung von chemischer Reaktion und Stofftransport durch Diffusion zu berücksichtigen. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit kann zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden.^[38, 39]

1. *Langsame Reaktion* (Reaktionslimitierung).

Bei reaktionskontrollierten Prozessen ist der An- und Abtransport der Komponenten sehr viel schneller als die chemische Umsetzung. Es entsteht kein Konzentrationsgradient innerhalb des laminaren Grenzfilms (vgl. Abb. 3-8a).

2. Momentane Reaktion (Transportlimitierung).

Der Gesamtprozess ist in diesem Falle transportlimitiert, d. h. die chemische Reaktion verläuft wesentlich schneller, als der Transportprozess von Reaktionsteilnehmern von und zur Phasengrenze. Es stellt sich ein ausgeprägtes Konzentrationsprofil aller Komponenten innerhalb der laminaren Grenzschichten ein (vgl. Abb. 3-8b).

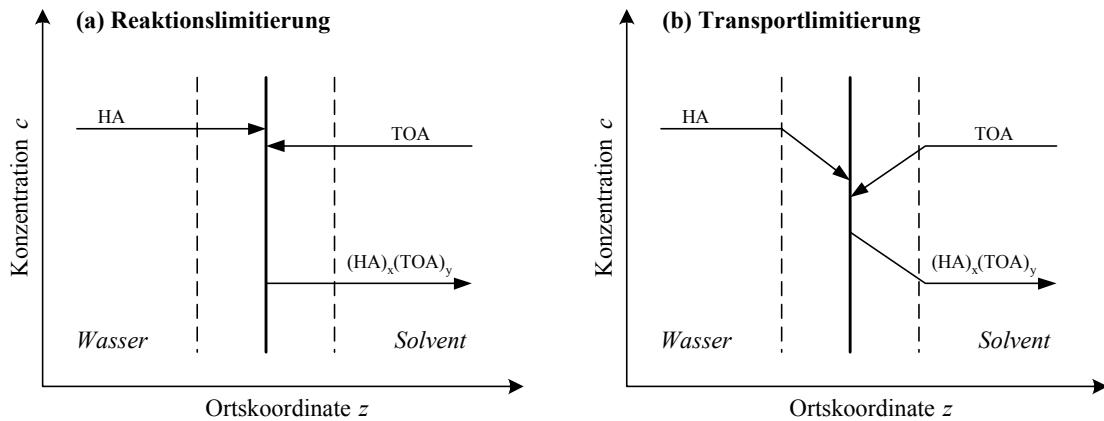


Abb. 3-8 Schematischer Konzentrationsverlauf (a) einer langsamen Reaktion (reaktionskontrollierter Prozess) und (b) einer schnellen Reaktion (transportkontrollierter Prozess).

Die experimentelle Bestimmung des limitierenden und somit geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kann mit Hilfe einer Zweiphasenrührzelle analog der Lewis-Zelle erfolgen (vgl. 4.2.2).^[34, 39, 40] Im Falle einer transportlimitierten Reaktion führt eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit, mit der eine Verstärkung der Konvektion verbunden ist, zu einer Zunahme der Stofftransportrate. Chemische Limitierung kann dagegen an der Unabhängigkeit der Stofftransportrate von der Agitation erkannt werden (vgl. Abb. 3-9).

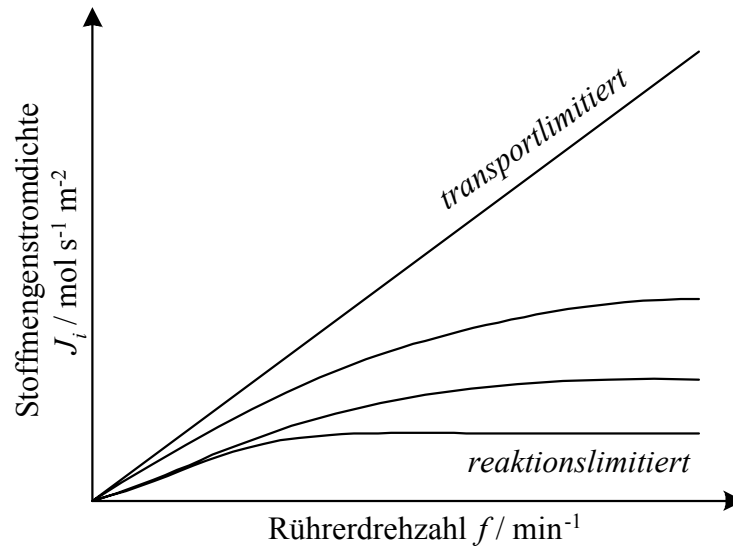


Abb. 3-9 Darstellung der Stoffübergangsraten als Funktion der Rührerdrehzahl für diffusions- und reaktionskontrollierte Reaktionen in einem Rührzellenexperiment.

Aus in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Extraktion von Weinsäure mit Tri-*iso*-octylamin/*iso*-Decanol^[41] und Propansäure mit Tri-*n*-octylamin/*iso*-Butanol^[42] geht hervor, dass diese Extraktionen transportlimitierte Prozesse mit schneller (spontaner) chemischer Reaktion an der Phasengrenze sind.

3.3.3 Fluidodynamik

Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bei der Extraktion zu erreichen, ist ein hoher Dispersionsgrad anzustreben, da dadurch die spezifische Stoffaustauschfläche vergrößert wird. Zu fein dispergierte Systeme sind wiederum ungünstig, da der Stofftransport innerhalb der sehr kleinen Tropfen äußerst langsam erfolgt. Außerdem benötigen hochdispergierte Mischungen wesentlich mehr Zeit zur Phasentrennung (Koaleszenz). In der Technik erfolgt aus diesen Gründen eine Optimierung zwischen Dispersion und Koaleszenz. Im Folgenden werden wichtige fluiddynamische Aspekte wie Dispersion, Stofftransport im Tropfen und Koaleszenz näher betrachtet.

3.3.3.1 Dispersion

Durch Dispergieren der Phasen wird die spezifische Phasengrenzfläche vergrößert, wodurch der extraktive Stoffaustausch beschleunigt wird. Durch den mechanischen Energieeintrag z. B. durch Rühren oder Schütteln wird Grenzflächenarbeit geleistet, welche die Stoffaustauschfläche vergrößert und zur Bildung feinverteilter Tropfen führt. Die entstandene Emulsion besteht aus einer kontinuierlichen und einer dispersen (feinverteilten) Phase. Auf Grund der hohen Grenzflächenenergie sind diese Systeme thermodynamisch instabil, so dass sie sich im Idealfall sofort entmischen.^[43] Durch kinetische Hemmung kann es in manchen Fällen zu einer verzögerten Entmischung kommen. Im Extremfall entstehen Emulsionen, die über einen längeren Zeitraum stabil sind.

Dispersionen werden durch die Anwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen stabilisiert. Solche Spezies können z. B. höhere Trialkylamine oder höhere Trialkylammoniumkationen (HNR_3^+) sein.^[64] Letztere entstehen insbesondere bei der Reaktivextraktion von organischen Säuren mit Trialkylaminen. Solche dispersen Systeme benötigen zur Separation der Phasen oftmals mehrere Tage.

3.3.3.2 Stofftransport im Tropfen

Der extraktive Stoffübergang in dispergierten Systemen wird maßgeblich von den Strömungsverhältnissen innerhalb der Tropfen bestimmt. Diese wiederum hängen im Wesentlichen von der Tropfengröße und den Stoffeigenschaften wie z. B. der Viskosität oder dem Diffusionskoeffizienten ab. Anhand der geometrischen Form und der inneren Strömungszustände können Tropfen in folgende Klassen eingeteilt werden.^[44, 45]

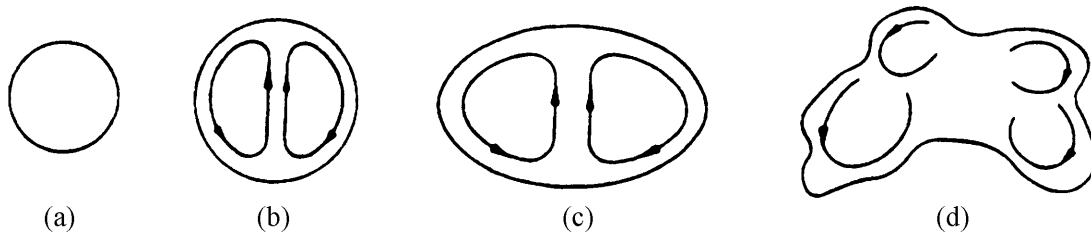


Abb. 3-10 Klassifizierung von Tropfen anhand der Form und der inneren Strömungsverhältnisse: (a) starrer Kugeltropfen, (b) Kugeltropfen mit innerer Zirkulation, (c) oszillierender Tropfen und (d) instabiler Tropfen.^[45]

1. *Kugeltropfen ohne innere Zirkulation.*

Diese treten nur bei sehr kleinen Tropfenvolumina auf und verhalten sich wie starre Kugeln. Sie sind für den Stofftransport unvorteilhaft (vgl. Abb. 3-10a).

2. *Kugeltropfen mit innerer Zirkulation.*

Mit steigendem Tropfenradius bildet sich eine innere Zirkulation aus, welche durch Abtransport der übergehenden Komponente von der Tropfenoberfläche zu einer Erhöhung des Stoffübergangs führt (vgl. Abb. 3-10b).

3. *Oszillierende Tropfen.*

Bei weiterer Erhöhung der Tropfengröße beginnt dieser zu oszillieren, d. h. er führt Schwingungen zwischen zwei elliptischen Grenzformen aus. Diese Pumpbewegung beschleunigt nochmals den Abtransport der übergehenden Komponente von der Phasengrenze (vgl. Abb. 3-10c).

4. *Instabile Tropfen.*

Ab einem kritischen Durchmesser wird der Tropfen instabil und zerfällt in mehrere kleinere Tropfen (vgl. Abb. 3-10d).

3.3.3.3 Koaleszenz

Unter Koaleszenz versteht man die Vereinigung von kleineren Tropfen zur größeren oder das Einfließen eines Tropfens in seine kohärente Phase. Dieser kinetische Vorgang ermöglicht die Phasenseparation eines dispergierten Systems in der Ruhephase. Die

Koaleszenz selbst ist ein mehrstufiger Prozess. Nähern sich zwei Tropfen bis zu einem bestimmten Abstand und deformieren sich, dann verursachen Kapillarkräfte ein weiteres Abfließen des Films der kontinuierlichen Phase zwischen den Tropfen. Dieser Vorgang ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Phasenkoaleszenz.^[46] Das Abfließen dieser Filmdrainage erfolgt so lange, bis eine kritische Filmdicke von ca. 30 nm erreicht ist. Bei dieser Distanz heben sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte gegenseitig auf. Thermische oder mechanische Störungen können jetzt dazu führen, dass die kritische Filmdicke unterschritten wird und die Tropfen koaleszieren.^[47]

In der Literatur wird weiterhin zwischen Primär- und Sekundärkoaleszenz unterschieden.^[48, 49] Während der Primärkoaleszenz bilden sich zwei Bulkphasen mit einer eindeutigen Phasengrenze. Dabei ist es möglich, dass die Phasen weiterhin durch sogenannte Sekundärtropfen getrübt sind, deren Entstehung in Abb. 3-12 dargestellt ist.^[50] Bevor die gesamte Tropfenflüssigkeit in die Mutterphase übergetreten ist, schnürt sich infolge der Grenzflächenspannung meist ein Teil des Tropfens ab und bildet den Sekundärtropfen mit dem 0,25- bis 0,5-fachen des Primärtropfendurchmessers.^[51] Dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen. Erst wenn eine mikroskopische Klärung beider Phasen eingetreten ist, spricht man von Sekundärkoaleszenz.

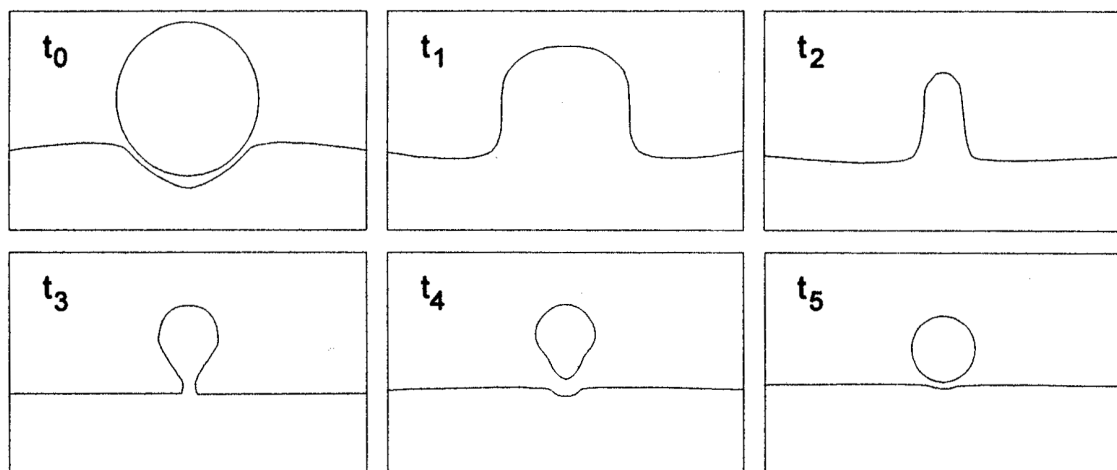


Abb. 3-11 Teilschritte der Tropfenkoaleszenz mit Bildung eines Sekundärtropfens.

Folgende Faktoren beeinflussen die Koaleszenzgeschwindigkeit:^[46, 49]

- Tropfengröße,
- Grenzflächenspannung,
- Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen,
- Verhältnis der Phasenviskositäten,
- Temperatur und
- Anwesenheit oberflächenaktiver Komponenten oder elektrolytischer Zusätze.

Berger^[52] gibt für eine schnelle Phasenkoaleszenz eine Dichtedifferenz von mindestens $0,05 \text{ g cm}^{-3}$ und eine Grenzflächenspannung von mindestens $1...2 \text{ mN m}^{-1}$ an. Um die Apparategröße in vertretbaren Dimensionen zu halten sind in der Technik für Systeme mit Koaleszenzzeiten von größer als 10 min Maßnahmen zur Beschleunigung der Phasentrennung erforderlich.^[53] Neben apparativen Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einsatz von Faserbett-Koaleszenzabscheidern^[49], können auch Temperaturerhöhung oder Elektrolytzusätze^[54] eine Beschleunigung der Phasenseparation bewirken. Der Einfluss von Elektrolytzusätzen auf das Koaleszenzverhalten ist in der Literatur bislang nur phänomenologisch beschrieben worden.

3.3.4 Reaktivextraktion von organischen Säuren aus verdünnten wässrigen Lösungen

Untersuchungen zur Extraktion von niedermolekularen Carbon- und Hydroxycarbonsäuren aus wässrigen Lösungen zeigen, dass mit konventionellen Extraktionsmitteln (Alkohole, Ketone, Ester oder Ether) nur sehr ungünstige Verteilungskoeffizienten zu erreichen sind.^[55, 56, 57] Durch den Einsatz von N,N-Dialkylamiden wird dagegen eine verbesserte Extraktion von niedermolekularen Carbonsäuren erzielt^[58, 59], welche durch den Zusatz von Tri-*n*-alkylaminen (z. B. Tri-*n*-hexylamin) als Reaktivkomponente noch gesteigert werden kann.^[77, 60] Von JUNG, SCHIERBAUM und VOGEL durchgeführte Untersuchungen zur Extraktion von Essig- und Milchsäure zeigten, dass Extraktionsmittelsysteme aus Tri-*n*-alkylaminen und höheren

Alkoholen (z. B. 1-Butanol) als Lösungsmittel eine besonders ausgeprägte Synergie aufweisen.^[79, 66] Unter Verwendung dieser Extraktionsmittelsysteme konnten die mit Abstand die höchsten Verteilungskoeffizienten bezüglich der zu extrahierenden Carbonsäuren erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Extraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren analoge Systeme auf ihre Leistungsfähigkeit und ihre technische Anwendbarkeit hin untersucht. Wichtige Aspekte zur Verwendung von aliphatischen Aminen in der Säureextraktion werden im Folgenden näher erläutert.

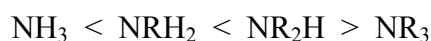
3.3.4.1 Aliphatische Amine als Reaktivkomponente

Wasserunlösliche, aliphatische Amine wurden ursprünglich in der Hydrometallurgie zur Metallsalzextraktion eingesetzt. Zahlreiche Verfahren wie z. B. das PUREX- oder AMEX-Verfahren zur Aufarbeitung und Trennung von Kernbrennstoffen wurden seit Anfang der vierziger Jahre entwickelt.^[61, 62]

Wasserunlösliche Komplexe aus Trialkylamin und Säure wie z. B. Trialkylammonium-sulfate werden auf Grund des analogen Austauschmechanismus auch als flüssige Anionenaustauscher bezeichnet. Diese werden beispielsweise zur Extraktion von Wolfram oder Molybdän in anionischer Form eingesetzt.^[63, 64, 65]

Als Reaktivkomponenten mit hoher Basizität (Elektronendonator) besitzen aliphatische Amine eine ausgeprägte Affinität zur Anlagerung acider Moleküle und sind deshalb besonders gut zur Extraktion organischer Säuren aus verdünnten, wässrigen Lösungen geeignet.^[66, 67]

Amine mit hohem Alkylierungsgrad weisen eine erhöhte Lewis-Basizität auf, welche durch den induktiven Effekt der Alkylreste und der damit verbundenen erhöhten Mobilität des freien Elektronenpaares am Stickstoff verursacht wird.^[68] In wässriger Lösung steigt die Basizität der Amine in folgender Reihe: ^[69, 70]



Auf Grund hoher Wasserlöslichkeit und Toxizität sind primäre Amine zur Reaktivextraktion nicht geeignet. Durch den Einsatz sekundärer Amine können gute Verteilungskoeffizienten erreicht werden, allerdings neigen sie bei destillativer Extraktaufarbeitung zur Amidisierung.^[71] Tertiäre Amine wie z. B. das Tri-*n*-octylamin (TOA) sind zur Reaktivextraktion von organischen Säuren optimal geeignet. Allerdings zeichnen sich gerade die höheren Trialkylamine (Gesamt-C-Anzahl > 21) durch eine hohe Viskosität und ein schlechtes Lösungsvermögen für polare Säure-Amin-Komplexe aus, weshalb der Einsatz von Lösungsmitteln erforderlich wird. Welchen Einfluss diese Lösungsmittel auf das Extraktionsgeschehen nehmen wird im Folgenden näher erläutert.

3.3.4.2 Verwendung von Lösungsmitteln

Der Einsatz von Lösungsmitteln wird erforderlich da Trialkylamine schlechte Lösungsmittel für die entstehenden polaren Säure-Amin-Komplexe darstellen. Besonders problematisch ist dies im Falle der Extraktion von stark hydrophilen Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Kohlenhydratcarbonsäuren, welche mit reinen Alkylaminen nicht extrahierbar sind.^[72] Eine weitere wichtige Funktion des zugesetzten Lösungsmittels ist die Senkung der Viskosität, wodurch die Dispergierbarkeit beider Phasen erhöht wird. In solchen Extraktionsmittelsystemen liegt der Anteil an Alkylamin üblicherweise zwischen 1 und 10 % (g g⁻¹).

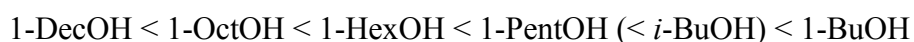
Nach Tamada und King^[73, 74] können zwei Lösungsmittelklassen unterschieden werden:

1. *Inerte Lösungsmittel,*

sind Lösungsmittel, die außer Dispersionswechselwirkungen keine starken Wechselwirkungen mit dem Säure-Amin-Komplex eingehen. Als Beispiele seien hier *n*-Alkane oder CCl₄ genannt. Auf Grund der geringen Wechselwirkungen zwischen Komplex und Lösungsmittelmolekül sind hier keine synergistischen Effekte zu beobachten. Die schlechte Solvatisierung der Komplexe führt gerade bei höheren Alkylaminkonzentrationen zur Ausbildung einer dritten Phase, in welcher hauptsächlich die Säure-Amin-Assoziate enthalten sind (Dreiphasenextraktion).^[66, 75]

2. Aktive Lösungsmittel (Modifier)^[66, 76]

sind polare Solventien wie z. B. Alkohole, Ketone, Ester, Dialkylamide oder CHCl_3 mit funktionellen Gruppen, die starke Wechselwirkungen mit dem Säure-Amin-Komplex eingehen können.^[73, 77, 78] Die Solvatisierung der polaren Komplexe kann durch Lösungsmittel dieser Gruppe besser erfolgen, wodurch synergistische Effekte zu erwarten sind. Wie JUNG, SCHIERBAUM UND VOGEL in ihrer Arbeit zur Extraktion von Essig- und Milchsäure zeigten, führt insbesondere der Einsatz von Alkoholen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Komplex und Lösungsmittel zu einer deutlichen Steigerung der Synergie.^[79, 80] Hierbei konnte eine Zunahme der Verteilungskoeffizienten in folgender Reihenfolge festgestellt werden:



Weiterhin zeigen geradkettige Alkohole eine günstigere Synergie als verzweigte Alkohole.^[66, 80]

In manchen Fällen kann die mögliche Veresterung des alkoholischen Lösungsmittels mit der zuvor extrahierten Carbonsäure bei der destillativen Extraktaufarbeitung jedoch problematisch sein.

3.3.4.3 Charakterisierung der Säure-Amin-Komplexe

Zum Verständnis des reaktiven Stoffüberganges bei der Extraktion von Carbonsäuren mit Trialkylaminen wird verstärkt versucht die Bildung der unterschiedlichen Säure-Amin-Komplexe aufzuklären. Besonders interessant sind hierbei die stöchiometrische Zusammensetzung, die Stabilität und der Bindungscharakter der Komplexe. Die bis dato gewonnenen Erkenntnisse stützen sich hauptsächlich auf die Auswertung infrarotspektroskopischer Untersuchungen sowie auf die Interpretation von Massenwirkungsbeziehungen. In der Literatur wird die Bildung folgender Komplexe beschrieben:^[74, 81]

(1,1)-Komplexe

Der Bindungscharakter der (1,1)-Komplexe*, welche überwiegend bei niedrigen Säurekonzentrationen gebildet werden, liegt zwischen dem einer Ionenpaar- und dem einer Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abb. 3-12).^[74] Die Bildung dieser Komplexe ist somit stark vom pK_s -Wert der Säure abhängig.

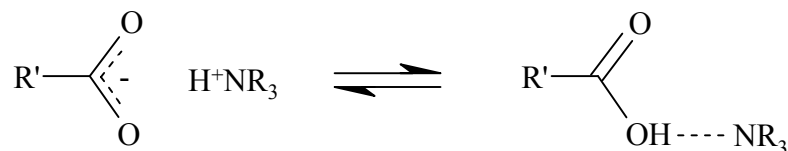


Abb. 3-12 Der Bindungscharakter der (1,1)-Komplexe liegt zwischen dem einer Ionenpaar- und dem einer Wasserstoffbrückenbindung.

Wie in Abb. 3-13 dargestellt können protische Lösungsmittel wie z. B. Alkohole oder Chlorform (1,1)-Komplexe durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren.

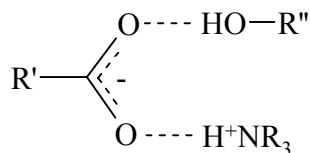


Abb. 3-13 Stabilisierung eines (1,1)-Komplexes durch ein Lösungsmittelmolekül, welches als Protonendonator agiert.

(2,1)- und (3,1)-Komplexe

Höhere Komplexe, bei denen das Amin durch die Säure überstöchiometrisch komplexiert wird, bilden sich bevorzugt bei niedermolekularen Monocarbonsäuren. (2,1)-Komplexe entstehen, indem das Carboxylatproton des zweiten Säuremoleküls eine Wasserstoffbrückenbindung zur Carboxylgruppe des ersten Säuremoleküls bildet (vgl. Abb. 3-14). In protischen Lösungsmitteln konkurrieren Lösungsmittelmoleküle mit dem zweiten Säuremolekül um die Ausbildung dieser Wasserstoffbrücken-

* Innerhalb der (p,q) -Notation gibt p die Anzahl der Säuremoleküle und q die Anzahl der Aminmoleküle wieder.

bindung.^[74] Deshalb findet die Bildung der (2,1)-Komplexe bevorzugt in aprotischen Lösungsmitteln statt.

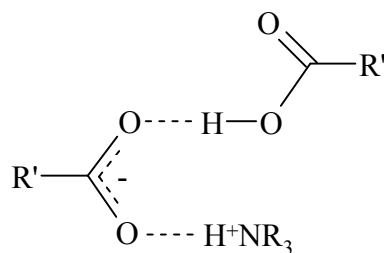


Abb. 3-14 In (2,1)-Komplexen weist die Bindung zwischen Amin- und Säuremolekül einen partiellen Ionenpaarcharakter auf; die Bindung zwischen den beiden Säuremolekülen ist dagegen auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen.

3.3.4.4 Modellierung des Gleichgewichtes

Zur Modellierung des Phasengleichgewichtes des komplexen quarternären Stoffsystems wird ein Ansatz nach MAURER ET AL. skizziert.^[82, 83, 84] Dieser beschreibt die Verteilung einer Carbonsäure (Essig-, Oxal- und Citronensäure) zwischen einer wässrigen Phase und einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Tri-*n*-octylamin. Das Modell berücksichtigt sowohl chemische Reaktionen nach dem Massenwirkungsgesetz als auch physikalische Verteilung. Abb. 3-15 zeigt die schematische Darstellung einer Gleichgewichtstufe. An der Phasengrenze ist die physikalische Gleichgewichtsverteilung aller Komponenten auf beide Phasen dargestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass nur die undissoziierte Säure extrahiert werden kann.^[85] In der wässrigen Phase ist die Dissoziation der Carbonsäure, die Protonierung des Amins und die Autoprotolyse von Wasser zu berücksichtigen. In der organischen Phase kommt es zur Komplexbildung. Die Bildung von Hydraten und Säuredimeren wird durch die allgemein formulierte Reaktionsgleichung ebenfalls berücksichtigt.

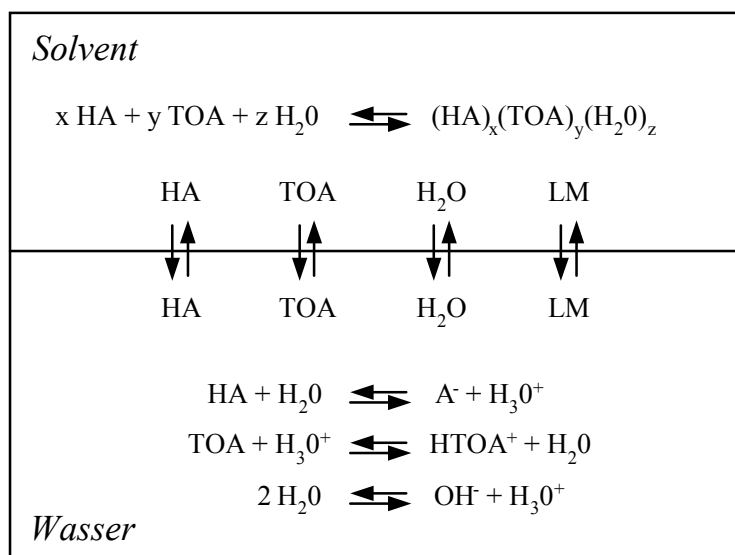


Abb. 3-15 Modellierung des Phasengleichgewichtes bei der Reaktivextraktion einer Monocarbonsäure aus Wasser unter Verwendung eines Lösungsmittel/Amin-Gemisches.

Im Falle der Extraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren ist das beschriebene Modell noch zu erweitern, um den vorgelagerten Lactongleichgewichten (s. Kap. 3.5.3) in der wässrigen Phase und der möglichen Verteilung der Lactone über die Phasengrenze gerecht zu werden.

3.3.4.5 Einfluss des pH-Wertes auf das Verteilungsgleichgewicht

Die Dissoziation einer organischen Säure kann über den pH-Wert beeinflusst werden. Da nach dem beschriebenen Modell nur die undissoziierte Form der Säure in die organische Phase extrahiert wird, ist durch Variation des pH-Wertes die Extraktion der Säure stark beeinflussbar. YANG ET AL. untersuchten die Extraktion von organischen Säuren wie Propionsäure mit dem tertiären Amin Alamin-336® in 2-Octanol in Abhängigkeit des pH-Wertes.^[85] Wie in Abb. 3-16 dargestellt steigt der Verteilungskoeffizient mit der Abnahme des pH-Wertes. Nur in den extrem hohen und extrem niedrigen pH-Bereichen zeigt sich keine signifikante pH-Abhängigkeit. Diese experimentellen Befunde bestätigen, dass bei Verwendung tertiärer Amine der Verteilungskoeffizient eine Funktion der Konzentration an undissoziierter Säure in der wässrigen Phase ist.

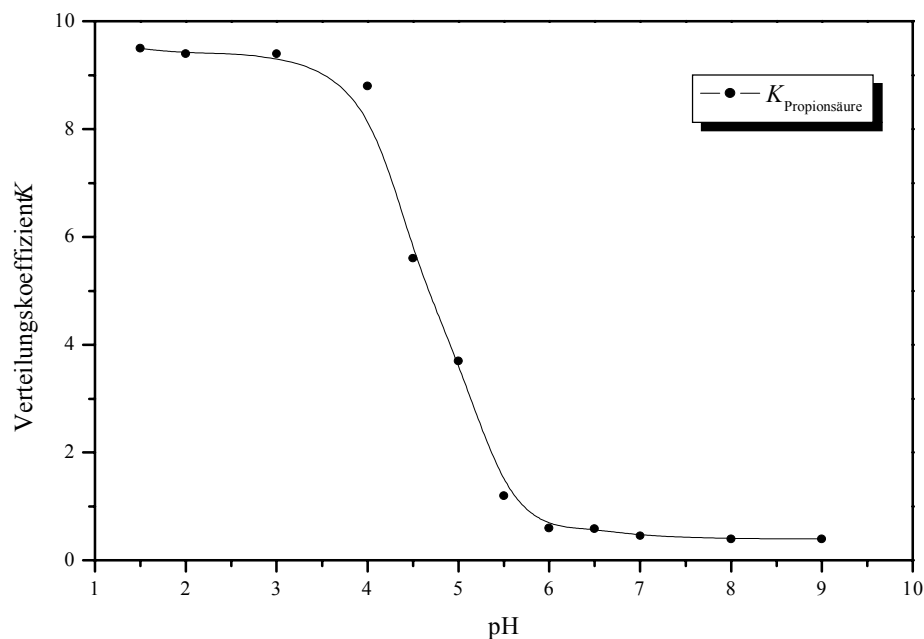


Abb. 3-16 Verteilungskoeffizienten der Extraktion von Propionsäure mit 25 % (g g^{-1}) Alamin-336[®] in 2-Octanol als Funktion des pH-Wertes der wässrigen Phase.^[85]

Die Bildung von Carbonsäurelactonen, wie im Falle der Kohlenhydratcarbonsäuren, beeinflusst ebenfalls die Konzentration der undissoziierten freien Säure und somit das Verteilungsgleichgewicht.

3.4 5-Hydroxymethylfurfural

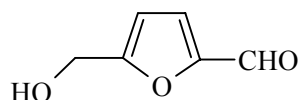
Kohlenhydrate sind auf Grund der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen annähernd gleicher Reaktivität überfunktionalisiert. Um diese als Zwischenprodukte für eine definierte Folgechemie industriell zu nutzen, ist ein Abbau der Funktionalisierung erforderlich. Gewünscht sind Verbindungen, die unter Erhalt des Kohlenstoffskelettes anstelle der vielen Hydroxylgruppen C-C-Mehrfachbindungen oder Carbonylgruppen enthalten.^[3] Solche Schlüsselverbindungen an der Schnittstelle zwischen Kohlenhydrat- und Petrochemie stellen vor allem die Sauerstoff-Heterocyclen 5-Hydroxymethylfurfural (**HMF, 1**) und Furfural* dar. Im Rahmen dieser Arbeit

* Der Name der Verbindung Furfural leitet sich von *furfur* dem lateinischen Wort für Kleie ab, weil sie 1831 von DÖBEREINER beim Erhitzen von Kleie zum erstenmal synthetisiert wurde.^[43]

wurden die Synthese von HMF durch Dehydratisierung von D-Fructose bzw. die Synthese des analogen GMF aus D-Isomaltulose (Palatinose) in überkritischen Fluiden untersucht. Im Folgenden sei ein Überblick über die universellen Anwendungsmöglichkeiten, die verfügbaren Rohstoffressourcen und die Syntheseverfahren für HMF gegeben.

3.4.1 Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten

Gemäß folgender Strukturformel kann HMF als α,β -ungesättigter Aldehyd, als Alkohol, als cisoides Dien, als difunktionales Furan und als aromatische Verbindung verstanden werden.



5-Hydroxymethylfurfural (1)

Durch die unterschiedlichen Funktionalitäten, welche jedoch im Gegensatz zu den Kohlenhydraten gezielt und selektiv chemisch nutzbar sind, eröffnet sich eine vielfältige Folgechemie, mit denen Produkte für unterschiedlichste Anwendungsbereiche synthetisiert werden können. Einige wichtige Reaktionsmöglichkeiten des 5-Hydroxymethylfurfural sind:^[86]

- Verknüpfungen über die Carbonylfunktion (z. B. Aldol- oder WITTIG-Reaktion),
- Oxidationen, Veretherungen und Veresterungen der Hydroxymethylgruppe,
- FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen als benzyliischer Alkohol,
- lineare Polymerisierbarkeit,
- DIELS-ALDER-Reaktionen als Furanderivat,
- Konvertierbarkeit in Di- und Tetrahydrofuran-Derivate und
- Konvertierbarkeit in Benzol- und Pyridinderivate.

Trotz der geringen Verfügbarkeit des HMF sind bereits zahlreiche Folgereaktionen entwickelt worden (vgl. Abb. 3-17).

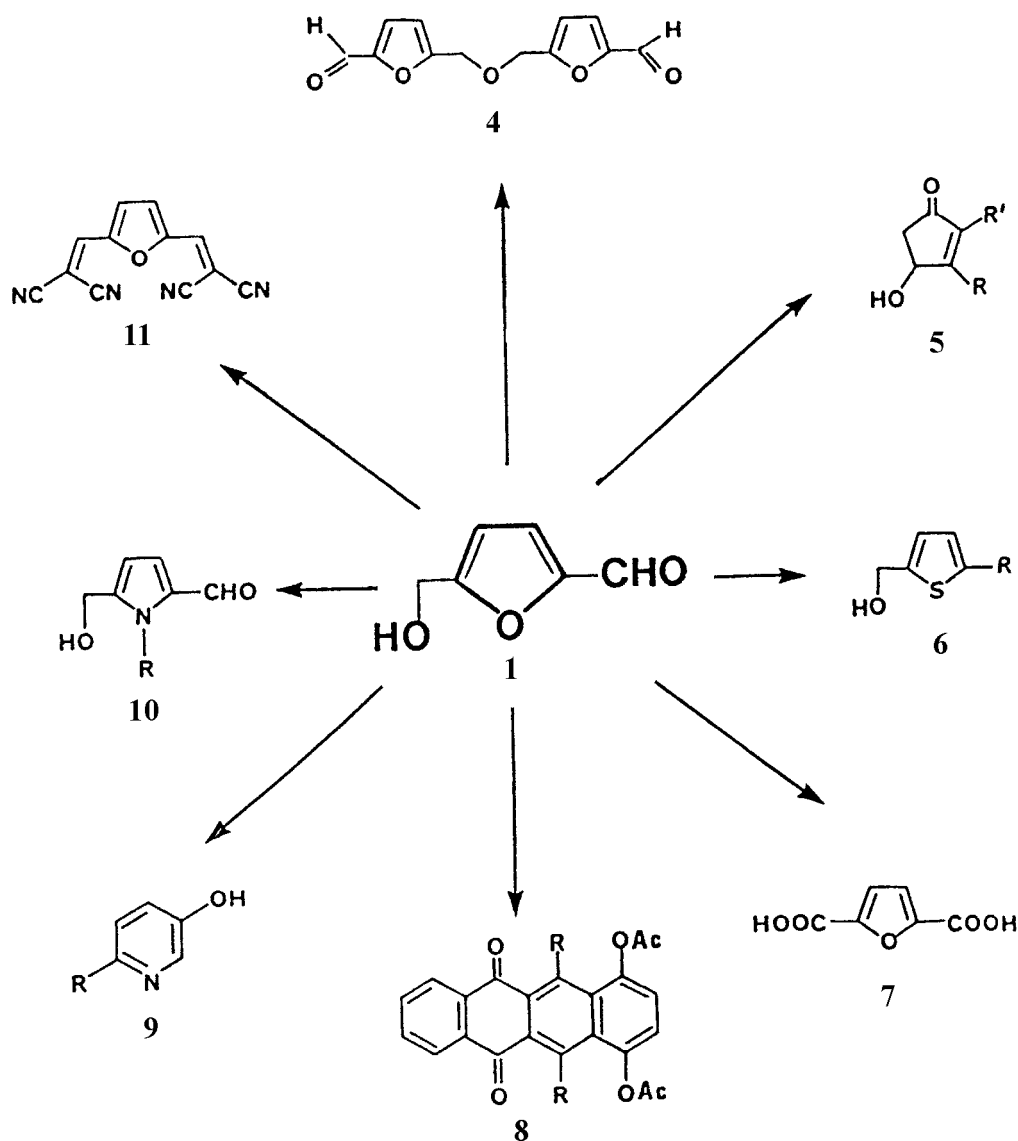


Abb. 3-17 Derivatisierungen von 5-Hydroxymethylfurfural.^[3]

Einige der oben dargestellten Derivate haben bereits Verwendung in der Synthese anwendungsspezifischer Verbindungen gefunden. So ist zum Beispiel das HMF (**1**) selbst wichtiges Strukturelement des Medikamentes Ranitidin (Zantak[®]), welches die Sekretion überschüssiger Magensäure hemmt und zu den meist verkauften (Marktvolumen > 1 Billion US\$/a) Medikamenten der Welt gehört.^[2, 87] 5-Propionoxymethylfurfural dient als Fungizid in der Textil- und Lebensmittelindustrie.^[88] Derivate des Cyclopentenon-Ringsystems (**5**) werden in den Insektiziden Alelethrin und

in Pyrethroiden eingesetzt. Tetracyanofuranderivate (**11**) eignen sich für Anwendungen als Elektronentransfer-Katalysatoren und in photoleitenden Materialien.^[89] Derivate der Furandicarbonsäure (**FDA**, **7**), welche durch katalytische Oxidation aus HMF erhalten werden kann, werden in der Literatur als pharmazeutische und kosmetische Wirkstoffe, sowie als optische Aufheller beschrieben.^[3, 90]

Besonders großes Anwendungspotenzial könnten folgende Reaktionen von FDA in der Polymerchemie finden:

- Die Furandicarbonsäure (**7**) ist ein der Terephthalsäure analoger Monomerbaustein. Bereits dargestellte Polyester, Polyamide (z. B. Kevlar[®]-Analogon) und Polyamide (vgl. Abb. 3-18) zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus.^[2, 3, 91]

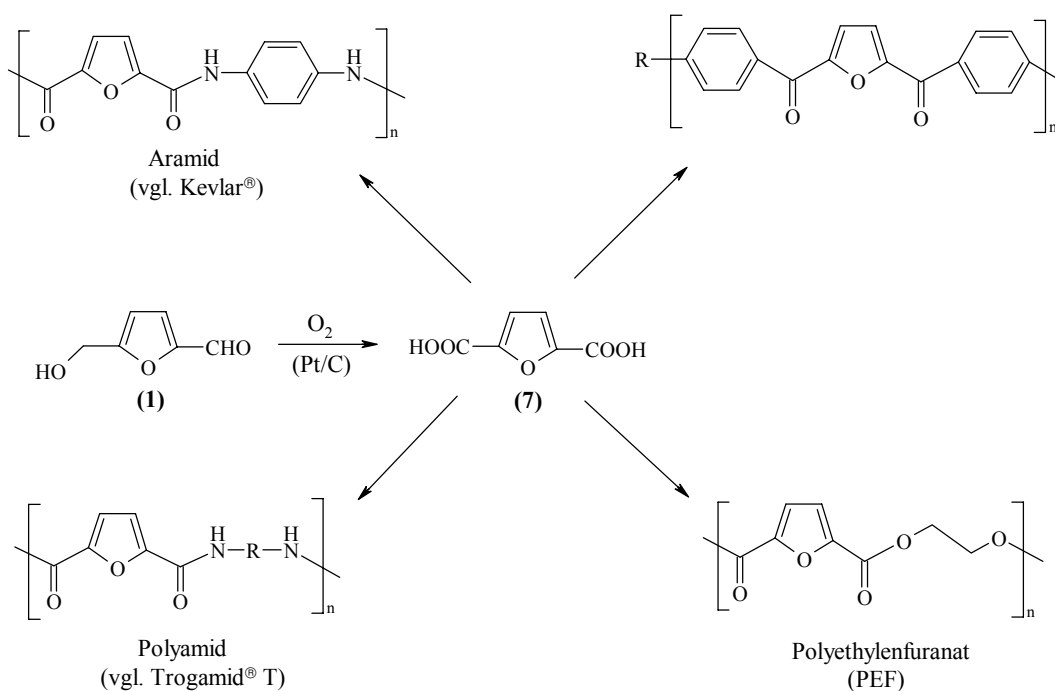


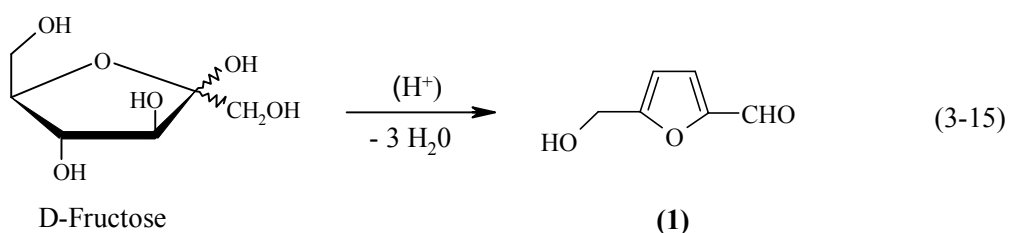
Abb. 3-18 Polymere mit Furandicarbonsäure (FDA) als Monomerbaustein.^[3, 91]

- Die für die Nylonherstellung notwendige Adipinsäure kann durch Hydrieren der Furandicarbonsäure synthetisiert werden.

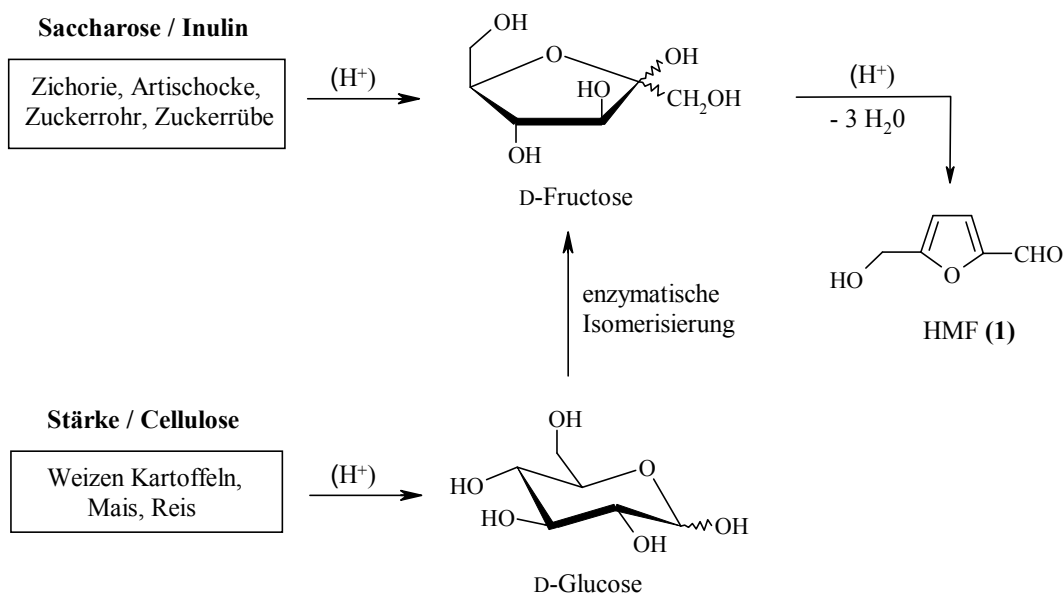
- Die Hydrierung von HMF führt zu Tetrahydrofurandimethanol, welches sich zur Herstellung von Urethan-Oligomeren eignet, die sich anschließend weiter polymerisieren lassen.

3.4.2 Verfügbare Rohstoffressourcen zur HMF-Synthese

HMF (**1**) wird nach dreifacher säurekatalysierter Wassereliminierung aus D-Fructose dargestellt (3-15).



Als Edukte zur Synthese von HMF kommen formal alle Hexosen sowie deren Oligo- und Polysaccharide in Frage.^[92] Jedoch liefern nur Ketohexosen, wie zum Beispiel die D-Fructose und ihr Polymer Inulin, höhere Ausbeuten.^[88] Auch Saccharose (α -D-Glucopyranosyl- β -D-fructofuranosid) kommt als Ausgangsstoff zur HMF-Synthese in Frage. In diesem Falle trägt hauptsächlich der Fructose-Anteil der Saccharose zur HMF-Bildung bei.^[93] Da D-Fructose heutzutage im Großmaßstab enzymatisch aus D-Glucose hergestellt werden kann, stehen neben den Fructose bzw. Inulin enthaltenden Pflanzen, wie Zichorie, Artischocke, Zuckerrohr und Zuckerrüben, auch Glucose, Stärke oder Cellulose enthaltende Pflanzen als einsetzbare Rohstofflieferanten zur Verfügung (vgl. Abb. 3-19).^[94]

Abb. 3-19 Verfügbare Rohstoffquellen und Wege der HMF-Synthese.^[3]

3.4.3 Verfahren der HMF-Synthese, Stand der Forschung

Die Entwicklung neuer Methoden zur Synthese von HMF aus D-Fructose und anderen Kohlenhydraten steht mittlerweile seit mehr als 30 Jahren im Interesse der Forschung. Das Ergebnis dieser intensiven Forschungsarbeit sind über 1000 Publikationen, in denen viele unterschiedliche Verfahren zur HMF-Darstellung beschrieben werden.^[88] Die wichtigsten HMF-Synthesen lassen sich, bis auf wenige Ausnahmen, vier prinzipiellen Verfahrensvarianten zuordnen, die nachfolgend kurz beschrieben werden:^[95, 96]

- **Reaktion in wässrigen, homogenen Systemen unter Säurekatalyse**

Dieses Verfahren liefert unter Mineralsäure-Katalyse via H₂SO₄, HCl oder H₃PO₄ bei einem Druck von ca. 35 MPa, Temperaturen um 250 °C und kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Reaktionsführung Ausbeuten von ca. 40-50 % bei einem Umsatzgrad der eingesetzten D-Fructose von über 90 %.^[97, 92] Hierzu gehört auch ein Verfahren der Südzucker AG, das bislang jedoch keine großtechnische Anwendung fand.^[98, 86] Dieses Verfahren arbeitet unter Zusatz von Oxal- oder Schwefelsäure als Protonenkatalysator im Batchbetrieb. Die anschließende Produktaufarbeitung erfolgt

nach Aussalzen der Katalysatorsäuren als Calciumverbindungen chromatographisch an Ionenaustauschersäulen mit Wasser als Elutionsmittel.

- **Reaktion in wässrigen Systemen und Ionenaustauscherkatalyse**

Diese Verfahren arbeiten mit sauren Kationenaustauschern als Katalysatoren im Lösungsmittel Wasser. Die Produktabtrennung erfolgt durch kontinuierliche „in situ“-Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK) oder durch selektive Adsorption an Aktivkohle. Im ersten Falle betragen die Selektivitäten 90 %; bei der Adsorption 70 %.^[99, 100] Der Nachteil dieser Methode liegt in den sehr niedrigen Umsatzgraden auf Grund geringer Reaktionstemperaturen ($T < 130\text{ °C}$) und den stark verdünnten Reaktionslösungen.^[3, 92]

- **Kombinierte Reaktion in Dimethylsulfoxid und Ionenaustauscherkatalyse**

Der Einsatz von Dimethylsulfoxid (DMSO) als wasserfreies Lösungsmittel und festen Kationenaustauschern als Katalysatoren führt zu hohen Produktausbeuten bis zu 97 %.^[92] Allerdings verhindert die sehr aufwendige Produktabtrennung den ökonomisch sinnvollen Einsatz dieses Verfahrens.

- **Reaktion in anderen organischen Lösungsmittelsystemen**

In der Literatur werden zahlreiche homogene Systeme aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie Butanol, Polyethylenglycol oder Dioxan, als Reaktionsmedium beschrieben. Hierbei konnten höhere Selektivitäten bzgl. HMF erreicht werden. Auch rein organische, wasserunlösliche Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Acetonitril und DMSO wurden mit Erfolg angewandt. Allerdings erwies sich in allen Fällen die Produktisolierung als sehr aufwendig.^[92]

Nachdem nun ein Überblick über verschiedene Syntheseverfahren für HMF gegeben wurde, soll sich die anschließende, ausführlichere Betrachtung nur auf die Mechanismen der Produkt- und Nebenproduktbildung in homogenen, wässrigen Systemen beschränken.

3.4.4 Dehydratisierung von D-Fructose zu HMF in homogenen, wässrigen Systemen

Die Synthese von HMF aus D-Fructose gelingt besonders gut bei Anwesenheit von Brönsted- oder Lewis-Säuren und mit geringeren Selektivitäten auch unter neutralen Bedingungen.^[97] In Gegenwart von Basen wird dagegen sehr wenig HMF gebildet.^[101, 102] Hier entstehen Milchsäure und verschiedene Zuckersäuren.^[103, 104, 105] Im Folgenden wird auf das Reaktionsgeschehen unter sauren Bedingungen näher eingegangen.

Die H^+ -katalysierte Dehydratisierung von D-Fructose zu HMF erfolgt nach einem komplexen Mechanismus, über zahlreiche Intermediate. Die Auffassungen über den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion divergieren bis heute, da genaue Untersuchungen wegen der Instabilität der Zwischenprodukte sehr schwierig sind. In der Literatur findet man daher zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen für die Bildung von HMF.^[97, 92, 88] Bei einem werden cyclische, beim anderen acyclische Zwischenstufen angenommen.

In Abb. 3-20 sei zunächst die cyclische Variante dargestellt, welche über ein sogenanntes Fructofuranosyl-Kation (**12**) führt, das nach anschließender Protonierung und Tautomerisierung in den Aldehyd (**13**) überführt wird. Die nun folgende Wassereliminierung führt zur Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems und somit zu HMF. Dieser Reaktionsschritt ist im Vergleich zu den vorherigen wesentlich schneller. Für die Wahrscheinlichkeit dieses Mechanismus sprechen zahlreiche experimentelle Befunde.^[88, 97]

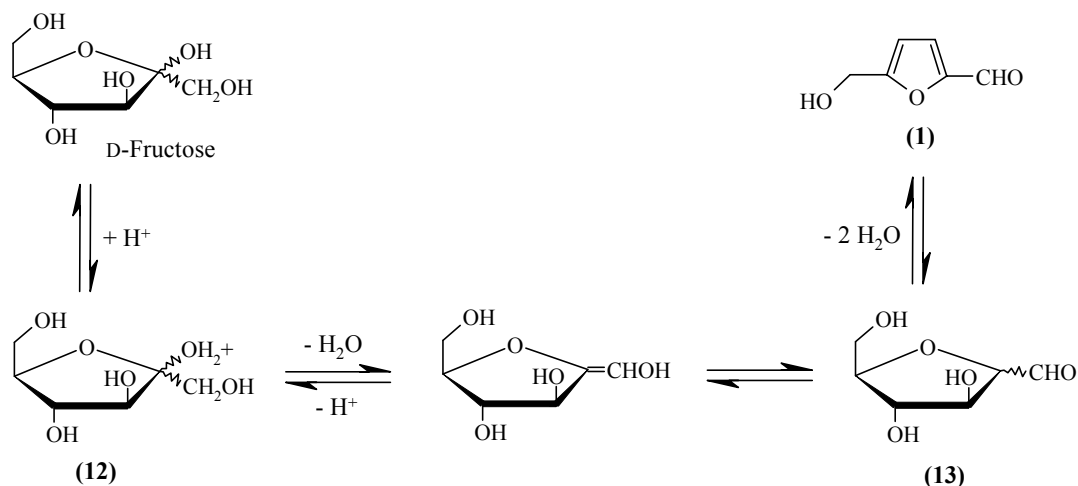


Abb. 3-20 Die Bildung von HMF nach dem cyclischen Reaktionsmechanismus.^[97]

Die alternativ vorgeschlagene, offenkettige Route (vgl. Abb. 3-21) führt dagegen über keine ionischen Zwischenstufen. Der Reaktionsverlauf beginnt mit der im Säuren langsam verlaufenden Enolisierung zum 1,2-Endiol (14). Anschließend führt die zweifache Wasserabspaltung am C3- und C4-Atom zu einer 1,2-Diulose (3,4-Didesoxyoson, 15), die nach Cyclisierung zum Halbacetal und weiterer Wassereliminierung zu HMF abreagiert.^[97, 127]

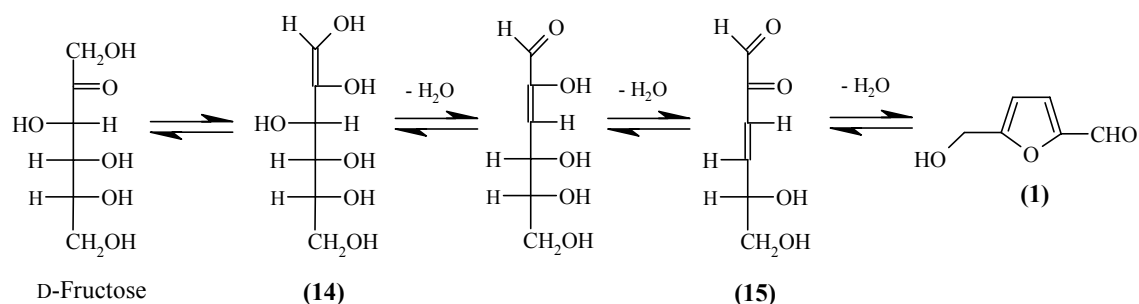


Abb. 3-21 Die Bildung von HMF nach dem offenkettigen Reaktionsmechanismus.^[97, 127]

Kinetische Untersuchungen existieren für die Fructose-Dehydratisierung unter neutralen Bedingungen^[106] sowie in schwefelsaurer Lösung^[107]. Diese zeigen, dass der Fructosezerfall sowie die HMF-Bildung jeweils nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Fructose-Konzentration erfolgen. Deren kinetischen Untersuchungen zeigten außerdem, dass Ameisen- und Lävulinsäure (2) in einer Folgereaktion durch säurekatalysierte Hydrolyse des HMF entstehen (vgl. Abb. 3-22).

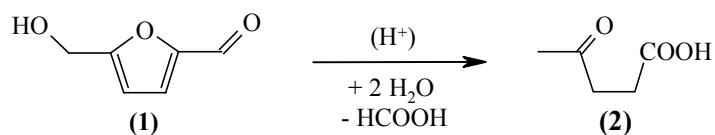


Abb. 3-22 Die säurekatalysierte Hydrolyse von HMF (**1**) zu Ameisen- und Lävulinsäure (**2**).^[143]

Nach obiger Reaktionsgleichung wird deutlich, dass die Hydrolyse und damit der Zerfall des gewünschten Produktes abhängig von der Wasserkonzentration ist. Kuster ersetzte bei seinen Versuchen ein Teil des Wassers durch Polyethylenglykol, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der hydrolytischen HMF-Spaltung gedrosselt wurde. Hieraus resultierten günstigere Ausbeuten und Selektivitäten bezüglich des gewünschten HMF.^[108] Deshalb sind bei Reaktionsführung in rein organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel in DMSO kaum Hydrolyseprodukte zu finden.

Da sowohl die HMF-Bildung als auch dessen Zerfall, säurekatalysiert sind, zeigen ihre Reaktionsgeschwindigkeiten eine mehr oder weniger ausgeprägte pH-Wert-Abhängigkeit. Antal untersuchte die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktion bei 250 °C, 34,5 MPa und 32 s Verweilzeit.^[97] Unter neutralen Bedingungen betrug die Ausbeute bzgl. HMF 24 %, bei Anwesenheit 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäure dagegen maximal 55 %. Waren noch höhere Säurekonzentrationen zugegen, führte diese zu einer schnelleren HMF-Hydrolyse und in Folge davon zu geringeren HMF-Ausbeuten.^[97] Auch die Arbeiten von Kuster und Temmink bei 175 °C und Normaldruck zeigten den gleichen Einfluß des pH-Wertes.^[105] Zudem konnten sie in ihrer Apparatur mit pH-Wert-Regelung zeitliche pH-Wert-Veränderungen durch in situ gebildete Säuren kompensieren. Ihre Resultate erbrachten keine signifikante Autokatalyse durch entstehende Ameisensäure. Im Folgenden wird auf die Entstehung der weiteren Nebenprodukte näher eingegangen.

Durch eine reverse Aldolreaktion spaltet sich Fructose in Dihydroxyaceton (**16**) und Glycerinaldehyd (**17**). Letzteres bildet durch Dehydratisierung Methylglyoxal (**18**), welches nach einer Benzilsäureumlagerung in Milchsäure (**19**) übergeht.^[97, 109, 110, 111] Dihydroxyaceton reagiert bei unter- und überkritischen Bedingungen jedoch selbst in einer Parallelreaktion durch Isomerisierung zu Glycerinaldehyd und durch Dehydratisierung zu Methylglyoxal.^[106] Des weiteren kann auch Milchsäure unter nah- bis überkritischen Reaktionsbedingungen bei Anwesenheit katalytischer Mengen an

Schwefelsäure zu Acrylsäure **(20)** dehydratisieren.^[112, 113] Das komplexe Reaktionsgeschehen ist in Abb. 3-23 veranschaulicht.

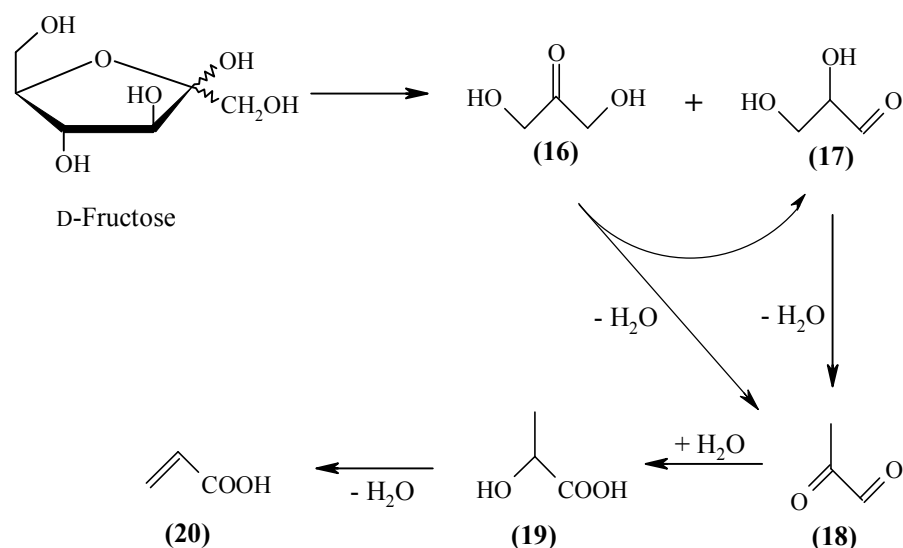


Abb. 3-23 Reaktionsnetzwerk zur Bildung der C₃-Komponenten.

Furfural entsteht durch säurekatalysierte Dehydratisierung aus Pentosen, die neben Formaldehyd nach einer intramolekularen, inversen Aldolreaktion aus Fructose gebildet werden.^[97, 114] Zur Entstehung von 2-Hydroxyacetylfuran aus D-Fructose sei auf die Literatur verwiesen.^[127]

Glucose wird in geringen Mengen nach der sogenannten LOBRY DE BRUYN – ALBERDA VAN EKENSTEIN – Isomerisierung aus D-Fructose gebildet. Der Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung ist in Abb. 3-24 dargestellt.^[102, 115, 116]

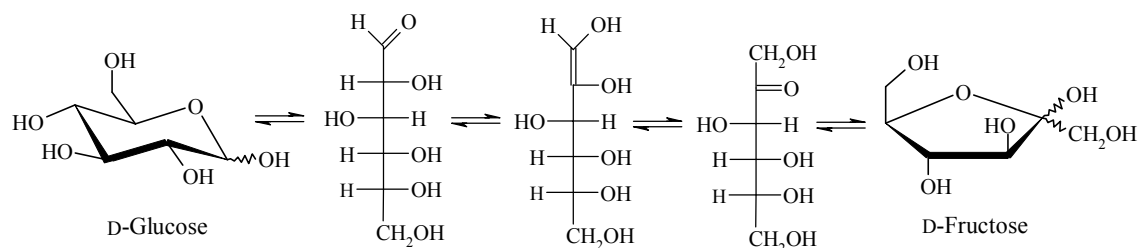


Abb. 3-24 Die LOBRY DE BRUYN – ALBERDA VAN EKENSTEIN – Isomerisierung.^[115]

Die zahlreichen, unterschiedlichen Reaktanten und Zwischenstufen, die während der Reaktion in Lösung nebeneinander vorliegen, sind in der Lage unterschiedliche wasserunlösliche Mischpolymere zu bilden, welche in der Literatur als Humin(-säuren) bzw. Braunprodukte bezeichnet werden.^[88, 107] Je konzentrierter die Reaktionslösung, desto wahrscheinlicher sind Kollisionen mit Nachbarmolekülen, durch welche Humin-Polymere gebildet werden. In Folge davon sinkt die Selektivität bezüglich des gewünschten HMF.^[92] Die Huminbildung ist bis dato eines der Hauptprobleme bei der verfahrenstechnischen Realisierung der heterogenkatalytischen HMF-Synthese in wässrigen Reaktionsmedien.

3.4.5 Glucosyloxymethylfurfural als HMF-Struktur analogon

Das Disaccharid D-Isomaltulose (6-*O*-D-Glucosyl-D-fructose, Palatinose[®]), dass durch enzymatische Transglucosidierung mit *Protaminobacter rubrum* aus Saccharose gewonnen wird, kann wie D-Fructose dreifach dehydratisiert werden. Man erhält, wie in Abb. 3-25 dargestellt, Glucosyloxymethylfurfural (α -GMF, **3**), ein glucosyliertes HMF-Derivat.^[2]

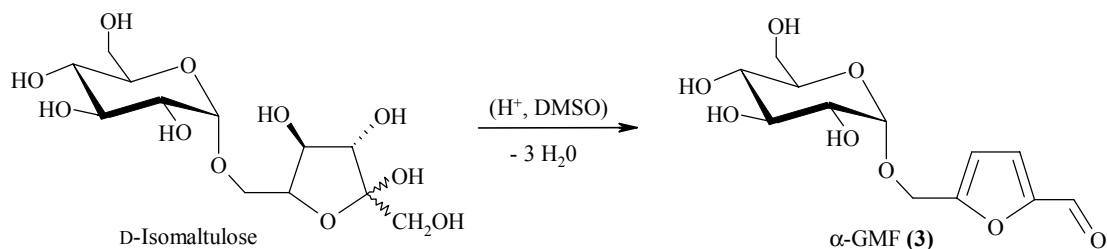


Abb. 3-25 Darstellung von α -GMF nach dreifacher säurekatalysierter Wassereliminierung aus D-Isomaltulose.

Der Mechanismus der Dehydratisierung verläuft analog dem der HMF-Synthese aus D-Fructose. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere des pH-Wertes, ist darauf zu achten, dass die säureempfindliche glycosidische Bindung des Disaccharides erhalten bleibt. Ein Verfahren zur kontinuierlich Synthese wurde bereits patentiert.^[117] Zahlreiche Folgeprodukte mit technischen Anwendungspotenzial ausgehend von α -GMF wurden bis dato synthetisiert.^[2]

3.5 Kohlenhydratcarbonsäuren

Im Gegensatz zu dem potenziellen technischen Zwischenprodukt HMF stellen Kohlenhydratcarbonsäuren bereits funktionalisierte Spezialprodukte dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese von Kohlenhydratcarbonsäuren in überkritischem Wasser sowie ihre Isolierung aus wässriger Lösung via Reaktivextraktion untersucht. Im Folgenden wird auf die industriellen Anwendungsmöglichkeiten, die technische Synthese sowie die strukturellen Eigenschaften der Kohlenhydratcarbonsäuren näher eingegangen.

3.5.1 Anwendungsmöglichkeiten oxidierter Kohlenhydrate

Kohlenhydratcarbonsäuren, Produkte der heterogenkatalytischen, enzymatischen oder chemischen Oxidation von Kohlenhydraten, besitzen durch ihre als Liganden wirkenden OH- und Carboxylgruppen eine komplexierende Wirkung gegenüber Erdalkali- und Schwermetallionen. Auf Grund dieser Eigenschaften bietet sich der Einsatz im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen an. Umweltbedenkliche Phosphate und Komplexbildner wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA) können somit durch biologisch leicht abbaubare Kohlenhydratcarbonsäuren substituiert werden.^[118, 119, 120] Zuckersäuren stellen demnach bereits Spezialprodukte dar, welche ohne weitere chemische Umsetzung industrielle Anwendung finden.

Durch eine einfache Peracetylierung der Kohlenhydratcarbonsäuren werden Derivate erhalten, welche als Bleichmittelaktivatoren eingesetzt werden können.^[118, 121, 122] Diese weisen gegenüber den derzeit verwendeten Substanzen (z. B. TAED) bessere ökologische Eigenschaften auf (Biokompatibilität). Besonderes Interesse finden hierbei die acetylierten Saccharosemonocarbonsäuren (vgl. Abb. 3-26), die außerdem noch komplexierende Eigenschaften aufweisen.^[123, 124]

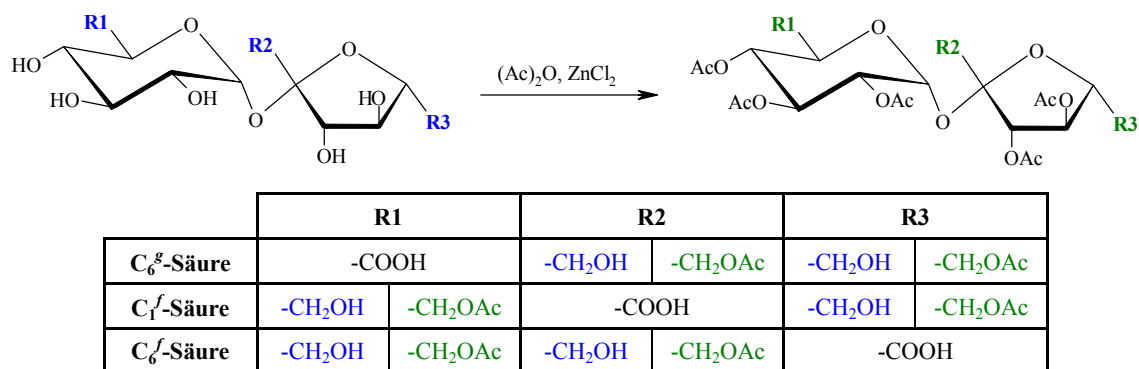


Abb. 3-26 Die Peracetylierung von Saccharosemonocarbonsäuren führt zu Saccharoseacetaten, die als Bleichmittelaktivatoren in Waschmittelformulierungen eingesetzt werden können.

Unter den Kohlenhydratcarbonsäuren kommt der enzymatisch und heterogenkatalytisch zugänglichen D-Gluconsäure eine besondere Bedeutung zu. Sie wird in einem Maßstab von 60.000 t/a zu einem Bulkpreis von ca. 3,5 €/kg hergestellt und in zahlreichen Applikationen eingesetzt.^[2, 125] Hierzu gehören:

- Verwendung von D-Gluconsäure als Komplexbildner für Calcium- und Schwermetallionen in Reinigungs- und Waschmitteln; von Vorteil sind hier insbesondere die leichte biologische Abbaubarkeit sowie die nicht toxischen Eigenschaften.^[126]
- Einsatz des D-Gluconsäure- δ -Lactons in der Lebensmittelindustrie als Säuerungsmittel mit verzögerter und lang anhaltender Wirkung.^[127, 128]
- Auf Grund der ausgeprägten komplexierenden Wirkung unter alkalischen Bedingungen wird Natriumgluconat hauptsächlich als Rost- und Kalkentferner in Reinigungsmitteln eingesetzt.
- Zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten existieren in Bereichen der Galvanotechnik, der Baustoffchemie, der Textil- sowie der pharmazeutischen Industrie.^[2]

2-Keto-L-gulonsäure, die ebenfalls zur Gruppe der Kohlenhydratcarbonsäuren zählt, ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Synthese von L-Ascorbinsäure (Vitamin C) nach REICHSTEIN.^[119, 129, 143]

Weiterhin werden in der Literatur^[118, 130, 131] zahlreiche Anwendungsgebiete von ein- oder mehrfach oxidierten Oligo- und Polysacchariden beschrieben, wozu zum Beispiel die Einsatzmöglichkeiten als Builder und Cobuilder in Tensidformulierungen sowie als Abbindeverzögerer von Beton gehören.

3.5.2 Technische Synthese von Kohlenhydratcarbonsäuren

Die industrielle Gewinnung von Kohlenhydratcarbonsäuren erfolgt heutzutage hauptsächlich auf enzymatischem Wege, wodurch allerdings nur bestimmte Kohlenhydratcarbonsäuren zugänglich sind. Als Beispiel hierfür sei die großtechnische Synthese von D-Gluconsäure durch fermentative Oxidation von D-Glucose mit Hilfe von *Aspergillus niger* oder *Gluconobacter suboxydans* genannt.^[2] Die Produktisolierung erfolgt hierbei durch Kristallisation der Calcium- oder Natriumsalze.^[128]

Für die technische Synthese von Zuckersäuren wie zum Beispiel D-Glucuronsäure oder Saccharosemonocarbonsäuren, die fermentativ nicht oder nur aufwendig synthetisierbar sind, ist vor allem das heterogenkatalytische Oxidationsverfahren von Interesse. Die Oxidation der Kohlenhydrate bzw. der geschützten Derivate erfolgt vorzugsweise mit (Luft-)Sauerstoff in schwach alkalischer Lösung an einem auf Aktivkohle geträgerten Platin- oder Palladiumkontakt.^[132, 133, 134, 135] Die schnelle Desaktivierung der Edelmetallkatalysatoren kann durch Dotierung mit Bismut überwunden werden.^[136, 137, 138] Im Folgenden wird ein kontinuierliches Verfahren der Südzucker AG, Offstein zur heterogenkatalytischen Oxidation von Mono- und Disacchariden einschließlich Produktisolierung beschrieben.^[139, 140]

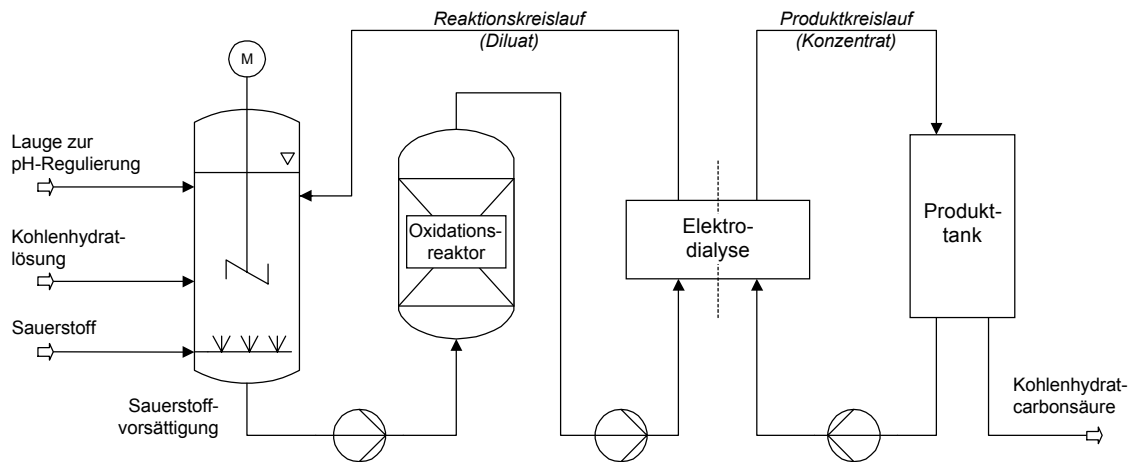


Abb. 3-27 Schematischer Aufbau des Verfahrens zur kontinuierlichen heterogenkatalytischen Oxidation von Kohlenhydraten.

Die wässrige kohlenhydrathaltige Reaktionslösung wird zunächst wie in Abb. 3-27 dargestellt in einer Sättigungsstufe (a) mit Sauerstoff angereichert und anschließend im Festbettreaktor (b) durch die Katalysatorschüttung (z. B. Pt/C) gefördert. Die heterogenkatalytische Oxidation erfolgt bei Temperaturen zwischen 20 und 60 °C bei einem pH-Wert von 6,5 bis 8,5. Die gebildeten neutralisierten Kohlenhydratcarbonsäuren werden in der anschließenden Elektrodialyse (c) nahezu vollständig aus dem Reaktionskreislauf entfernt. Das Dialysat wird zur erneuten Anreicherung mit Oxidationsmittel und zur pH-Regulierung in die Sättigungsstufe zurückgeleitet. Im Konzentratkreislauf der Elektrodialyse werden die ionischen Produkte angereichert und dem kontinuierlichen Prozess entnommen.^[141]

Auf Grund der geringen Sauerstofflöslichkeit in Wasser können bei diesem Verfahren nur sehr niedrige Umsatzgrade erreicht werden, die nur durch unökonomisch große Kreislaufströme kompensiert werden können. Diese wirken sich besonders nachteilig auf die Kosten der Elektrodialyse aus.

Eine Ansatzmöglichkeit zur Optimierung des obigen Produktionsverfahrens liegt in der Substitution der kostenintensiven Elektrodialyse durch ein wirtschaftlicheres Stofftrennverfahren. Eine alternative, ökonomische Methode der Produktisolierung stellt hier die selektive Reaktivextraktion der Zuckersäuren dar. Eine weitere Alternative könnte der Einsatz von überkritischem Wasser (SCW) als Reaktionsmedium bieten. In diesem kann - nach geeigneter Anpassung der Lösungsmittelpolarität über die

Parameter Druck und Temperatur - wesentlich mehr Sauerstoff gelöst werden, wodurch eine Entschärfung der Umsatzproblematik denkbar wäre.

3.5.3 Struktur und Eigenschaften von Kohlenhydratcarbonsäuren

Als Polyhydroxycarbonsäuren neigen Kohlenhydratcarbonsäuren dazu Lactone, d. h. intramolekulare Ester, zu bilden. Hierdurch kommt es zu komplexen chemischen Gleichgewichten zwischen der freien Säure und den unterschiedlichen Lactonen. Die pH-abhängigen Lactongleichgewichte sind der Säuredissoziation vorgelagert, d. h. durch das gebildete Lacton ist die Menge an freier und somit dissoziierfähiger Säure reduziert. Die resultierende Säurestärke nimmt demnach ab.

Auf Grund der hohen Anzahl an OH-Gruppen sind Kohlenhydratcarbonsäuren ausgesprochen hydrophil und somit schwer aus wässriger Lösung zu extrahieren. Als Modellsubstanz zur Extraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren wurde D-Gluconsäure ausgewählt. Diese zeichnet sich gegenüber anderen Zuckersäuren, wie zum Beispiel Saccharosemonocarbonsäuren, durch eine gute Verfügbarkeit, hohe Säure-Stabilität (d. h. keine säureempfindliche glycosidische Bindung), Isomerenreinheit und eine leichtere Analysierbarkeit aus. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden ebenfalls Versuche mit D-Glucar- und D-Glucuronsäure durchgeführt. Im Folgenden wird auf die extrahierten Kohlenhydratcarbonsäuren näher eingegangen.

3.5.3.1 D-Gluconsäure

In wässriger Lösung stehen unsubstituierte Aldonsäuren wie in diesem Falle die D-Gluconsäure (**20**) im Gleichgewicht mit ihren γ - und δ -Lactonen.^[2] Letztere stehen ebenfalls im direkten Gleichgewicht zueinander (vgl. Abb. 3-28).^[142] Auf Grund der Molekülgeometrie ist die Bildung des 5-gliedrigen D-Gluconsäure-1,4-lactons (D-Gluconsäure- γ -lacton, **21b**) gegenüber dem D-Gluconsäure-1,5-lacton (D-Gluconsäure- δ -lacton, **21a**) thermodynamisch bevorzugt und ersteres somit stabiler.^[143, 144]

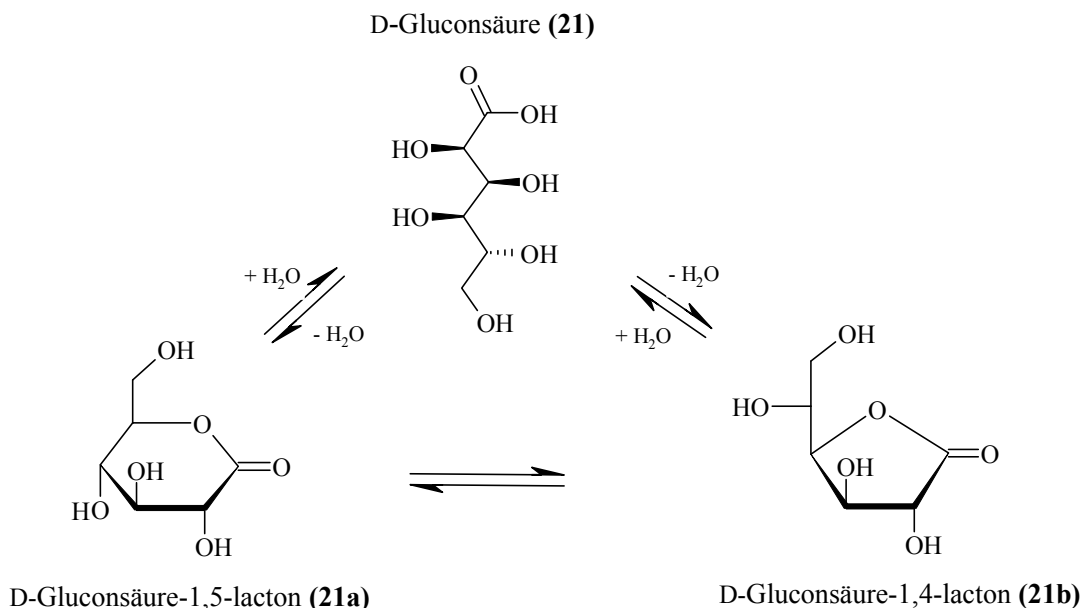


Abb. 3-28 Gleichgewichte zwischen D-Gluconsäure und den beiden Lactonen sowie das Gleichgewicht der Lactone untereinander.

In saurer Lösung erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lacton und freier Säure ausgehend vom D-Gluconsäure-1,5-lacton ca. hundert mal schneller als ausgehend vom D-Gluconsäure-1,4-lacton.^[145] Die Hydrolyse des D-Gluconsäure-1,5-lactons kann nach einer Kinetik pseudo erster Ordnung beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante wird im pH-Bereich 0,6...8,2 durch folgende empirische Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{dc_{1,5}}{dt} = -k_{1,5} c_{1,5} \quad \text{mit} \quad k_{1,5} = (5,5 \cdot 10^{-2} c_{\text{H}^+} + 4 \cdot 10^3 c_{\text{OH}^-} + 2,5 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1} \quad (3-16)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass vor allem OH⁻-Ionen die Ringöffnung stark katalysieren, wohingegen Protonen deutlich weniger effektiv sind. Bei pH-Werten größer drei liegt das Säure-Lacton-Gleichgewicht vorwiegend auf Seite der freien Säure.^[142]

COMBES und BIRCH^[144] untersuchten unter anderem den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung nach dem Lösen von D-Gluconsäure-1,5-lacton (21a) in Wasser (s. Kap. 9.5.1 des Anhangs). Sie beobachteten zunächst die schnelle Hydrolyse des D-Gluconsäure-1,5-lactons zur freien D-Gluconsäure, wodurch der pH-Wert der Lösung in ihrem Falle auf 2,4 absinkt. Dieses Gleichgewicht stellt sich bei 20 °C

innerhalb von 12 Stunden ein. Es sind dann ca. 85 % des ursprünglich gelösten D-Gluconsäure-1,5-lactons hydrolysiert. Die Gleichgewichtseinstellung bezüglich des D-Gluconsäure-1,4-lactons vollzieht sich dagegen in einen deutlich längeren Zeitrahmen. Selbst nach 90 Stunden werden erst 5 % an γ -Lacton gebildet.

Die Säuredissoziation der freien D-Gluconsäure liegt bei $pK_S = 3,62^{[147]}$ (bzw. $3,70^{[146]}$); nach Erreichen des Lactongleichgewichtes liegt sie bei $pK_S = 3,84^{[147]}$

3.5.3.2 D-Glucarsäure und D-Glucuronsäure

Das Dioxidationsprodukt der D-Glucose ist die **D-Glucarsäure*** (**22**), welche zur Gruppe der Aldarsäuren zählt. Durch 1,4- und 6,3-Veresterung können zwei Mono-Lactone (vgl. Abb. 3-29, **22a**, **22b**) und durch Verknüpfung der Kohlenstoffatome an Position 1,4:6,3 bzw. 1,5:6,3 außerdem zwei Dilactone (vgl. Abb. 3-29, **22c**, **22d**) gebildet werden.^[143, 142]

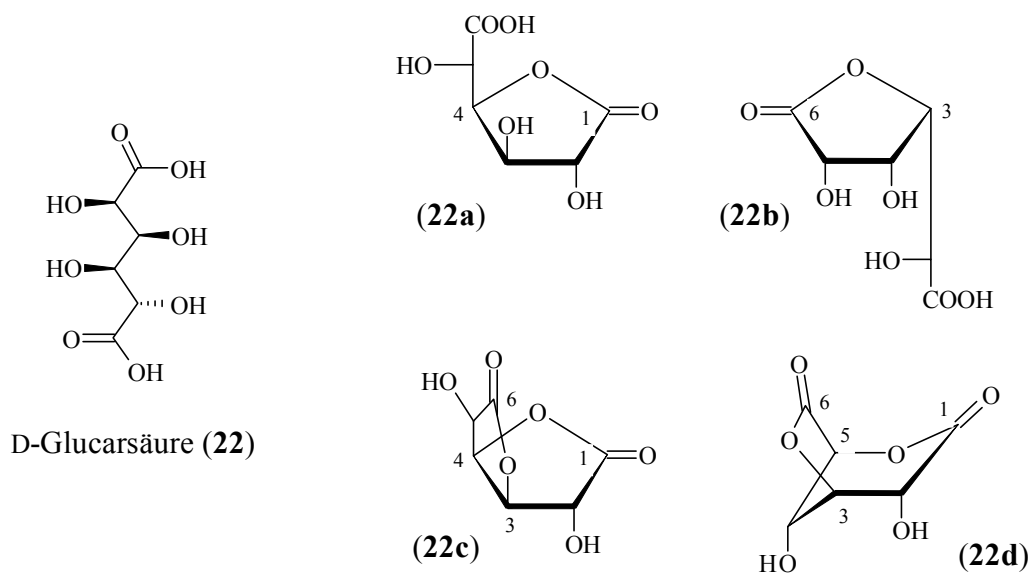


Abb. 3-29 Struktur von D-Glucarsäure (**22**) sowie die ihrer Mono- (**22a**, **22b**) und die ihrer Dilactone (**22c**, **22d**).^[143, 142]

* D-Glucarsäure wird umgangssprachlich als „Zuckersäure“ schlechthin bezeichnet.

In der Literatur werden als Dissoziationskonstanten für D-Glucarsäure bei 25 °C ein pK_{S1} von 3,01 (potentiometr.) und ein pK_{S2} von 3,94 (potentiometr.) angeben.^[148]

Uronsäuren entstehen, indem die primäre Alkoholgruppe (C6) der Aldosen zur Carboxylgruppe oxidiert wird. Die physiologisch bedeutsame **D-Glucuronsäure** kann durch selektive Oxidation von D-Glucose, deren anomeres Zentrum geschützt ist, erhalten werden.^[142] In Abb. 3-30 ist neben dem furanoiden D-Glucuronsäure-6,3-lacton (D-Glucuronsäure- γ -lacton, **23a**), die offenkettige sowie die pyranoide Form der D-Glucuronsäure (**23**) dargestellt.

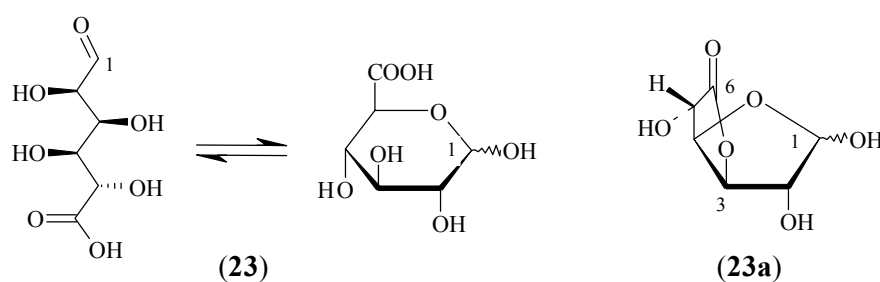


Abb. 3-30 Struktur der D-Glucuronsäure (**x**) und des D-Glucuronsäure- γ -lactons (**y**).

Bei 20 °C beträgt die Säurestärke von D-Glucuronsäure $pK_S = 3,20$ (potentiometr.).^[149]

4 Experimenteller Teil

4.1 Dehydratisierung und Oxidation von Kohlenhydraten in überkritischem Wasser

4.1.1 Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckapparatur

Die Versuche zur Dehydratisierung und Oxidation von Kohlenhydraten in überkritischem Wasser wurden in der, in Abb. 4-1 (s. S. 57) schematisch dargestellten, Hochdruckströmungsrohrapparatur durchgeführt. Als maximale Reaktionsbedingungen sind mit Hilfe dieser Anlage Temperaturen bis 500 °C und Drücke bis 50 MPa realisierbar. Durch Verwendung mehrerer Strömungsrohrreaktoren mit unterschiedlichen Reaktorvolumina sind mittlere Verweilzeiten von 1,5 bis 500 s einstellbar. Bei der Durchführung dieser Experimente werden drei verschiedene Strömungsrohrreaktoren eingesetzt, deren Beschaffenheit und geometrische Abmessungen in Tab. 4-1 zusammengefasst sind.

Tab. 4-1 Material und Geometrie der eingesetzten Strömungsrohrreaktoren.

	Reaktor A	Reaktor B	Reaktor C
Material	Edelstahl	Inconel 625	Inconel 625
Länge L / m	1,00	3,00	1,00
Innendurchmesser d_i / mm	1,59	2,11	7,94
Querschnittsfläche A / mm ²	1,98	3,50	49,5
Reaktorvolumen V_R / cm ³	1,98	10,49	49,5

In Voruntersuchungen wurde das Verweilzeitverhalten der drei Reaktoren durch Verdrängungsmarkierung untersucht. Als Markersubstanz wurde verdünnte Essigsäure eingesetzt, die via Leitfähigkeitsmessung detektiert wurde. Alle Versuche wurden bei 25 °C, einem Druck von 230 MPa und einem mittleren Massenstrom von 10 bzw. 20 g min⁻¹ durchgeführt. Nach dem Kaskadenmodell (Zellenmodell) wurde die Stufenzahl einer N -stufigen idealen Rührkesselskaskade berechnet, die annähernd das

gleiche Verweilzeitspektrum wie das untersuchte reale Strömungsrohr ergibt. Die angepassten Stufenzahlen N sowie die berechneten Reynoldszahlen Re sind in Tab. 4-2 für alle drei Reaktoren wiedergegeben. Ein Beispiel einer Verweilzeitsummenkurve, das daraus berechnete Verweilzeitspektrum sowie das einer daran angepassten N -stufigen Rührkesselskaskade ist in Kap. 9.2.1 des Anhangs gegeben.

Tab. 4-2 Die Stufenzahlen N der nach dem Zellenmodell angepassten Rührkesselskaskaden sowie die berechneten Reynoldszahlen.

	Massenstrom $\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	Stufenzahl $N / -$	Strömungszustand $Re / -$
Reaktor A	9,9	9	199
	20,0	11	400
Reaktor B	10,1	16	114
	20,0	20	29
Reaktor C	10,0	38	8
	19,9	40	16

Die in Tab. 4-2 berechneten Reynoldszahlen sind für alle Reaktoren deutlich kleiner als die kritische Reynoldszahl für Strömungsrohre $Re_{kr} = 2300$. Dies bedeutet, dass laminare Strömungsverhältnisse vorliegen, die von der idealen Kolbenströmung deutlich abweichen.

Strömungsrohrreaktor B und C besitzen ein optimales Verweilzeitverhalten mit hohen Stufenzahlen (38...40). Deutliche Abweichungen vom idealen Verhalten sind bei Reaktor A zu verzeichnen. Allerdings ist bei diesem Reaktor mit relativ kleinem Reaktorvolumen der Fehler durch das Eigenvolumen der Leitfähigkeitsmesszelle zu berücksichtigen.

Im Folgenden soll auf die einzelnen Elemente der Hochdruckanlage sowie deren Funktion kurz eingegangen werden. Eine genauere Spezifikation der verwendeten Komponenten befindet sich in Kap. 9.1.2 des Anhangs.

In zwei Vorratsbehältern aus Edelstahl, die mit einem Stickstoffvordruck von 0,2 MPa belastet sind, werden Wasser (bzw. Wasserstoffperoxidlösung) und Eduktlösung bereitgestellt. Die Förderung dieser Lösungen erfolgt durch zwei Hochdruckmembranpumpen (P1, P2) mit einer maximalen Förderleistung von je 40 g min^{-1} . Die Ermittlung der mittleren Massenströme geschieht durch kontinuierliches Wägen der Vorratsbehälter sowie synchrones Auswerten der Gewichtsdaten mit Hilfe eines PC-Systems und der Software Visual Designer[®].

Zur Förderung der Reaktionslösungen dienen Membranpumpen, denen Pulsationsdämpfer nachgeschaltet sind, um Druckschwankungen mindern. In elektrischen Vorheizungen werden die Reaktantenströme anschließend auf Reaktionstemperatur erhitzt. Auf der Wasserseite kann optional ein beheizbarer Vorreaktor vorgeschaltet werden, um Wasserstoffperoxidlösung mittels eines Silberkatalysators thermisch in Sauerstoff und Wasser zu zersetzen. Die Zersetzung erfolgt quantitativ, was durch Überprüfung der Reaktionslösung nach dem Vorreaktordurchgang mit Ti^{2+} -Ionen gezeigt wurde. Es bildeten sich keine Peroxotitankationen als gelbe bis orange Verfärbung.^[150]

Die vorgeheizten Lösungen werden anschließend vereinigt und gelangen in den Strömungsrohrreaktor, der durch eine Rohrheizung beheizt wird. Nach Verlassen des Reaktorraums wird das Reaktionsgemisch mittels eines Wärmeaustauschers auf ca. $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und anschließend zweistufig auf Normaldruck entspannt. Ein pneumatisch gesteuertes Druckregelventil, dem ein Überströmventil nachgeschaltet ist, dient als Stellglied des Druckregelkreises und ermöglicht somit die Regelung eines konstanten Reaktionsdruckes.

Nach Passieren des Überströmventils wird das Reaktionsmedium in einem Phasenseparator auf $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei sich flüssige und gasförmige Phasen trennen. An dieser Stelle können flüssige Proben zur Analyse entnommen werden.

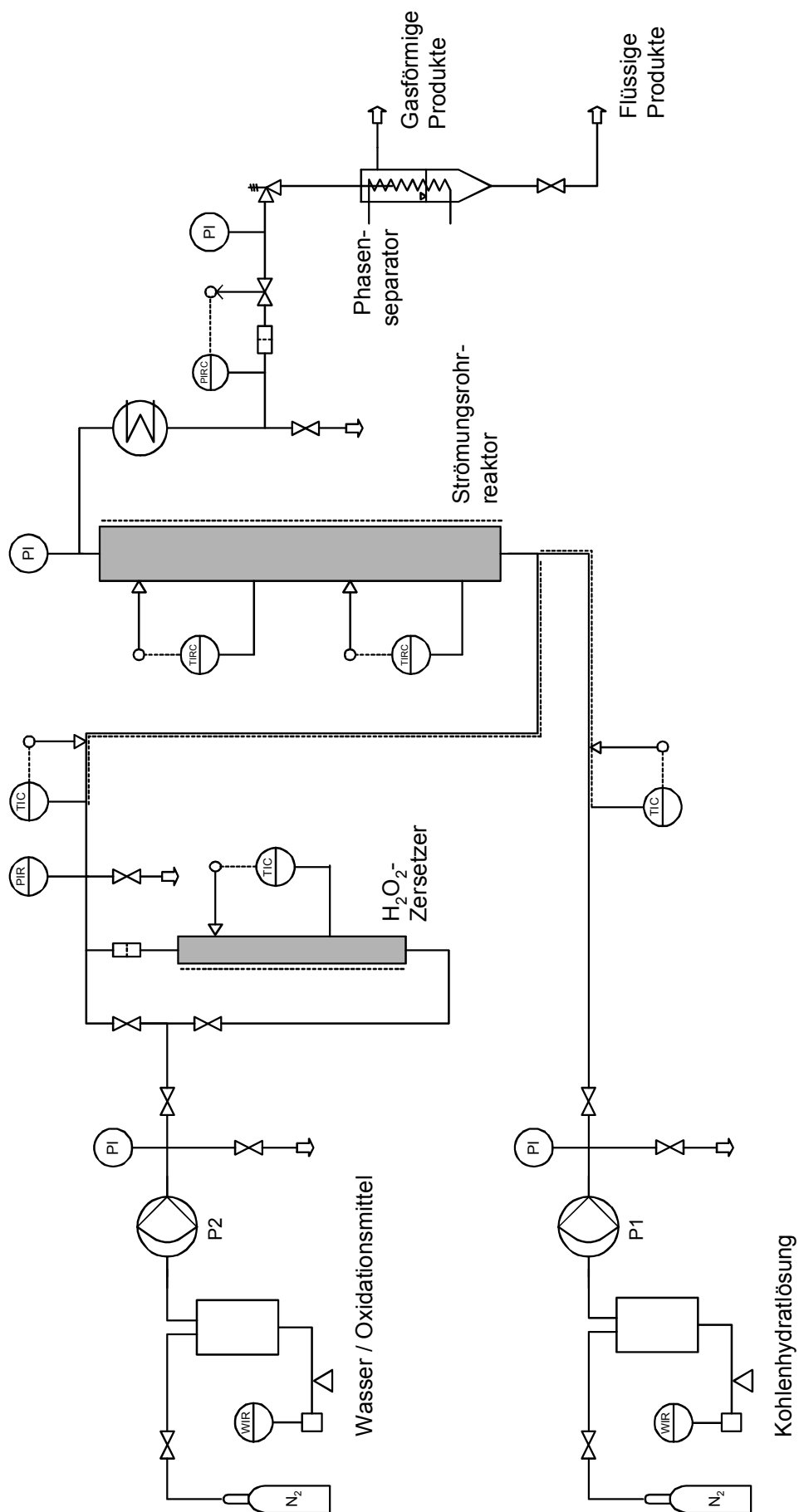


Abb. 4-1 Aufbau der kontinuierlichen Strömungsrohrapparatur zur Dehydratisierung und Oxidation von Kohlenhydraten in überkritischem Wasser.

4.1.2 Praktische Durchführung der Experimente

Zum Ansetzen der Eduktlösungen wird bei allen Experimenten deionisiertes Wasser verwendet, das wie in Voruntersuchungen gezeigt einen Restsauerstoffgehalt von weniger als 6,5 ppm aufweist.

Die Durchführung der kinetischen Dehydratisierungs- und Oxidationsexperimente erfolgt mit der in Abb. 4-1 (S. 57) dargestellten kontinuierlichen Hochdruckanlage. Zu Beginn eines Versuches werden jeweils die aktuellen Versuchparameter, wie Druck, Temperatur und Massenstrom, eingestellt. Nach ca. einer Stunde, nachdem sich der stationäre Zustand eingestellt hat, werden Proben entnommen und nach kurzzeitiger Lagerung bei + 2 °C mittels einer HPLC-Analytik mit Kationenaustauschersäule (vgl. Kap. 4.3.2.1) auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Im Falle der Dehydratisierung von Kohlenhydraten wird eine konzentrierte Eduktlösung mit der Pumpe P1 gefördert, auf 150 °C angewärmt und kurz vor Reaktoreintritt mit einem auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Wasserstrom vermischt. Da die Reaktion bei Temperaturen von 150 °C vernachlässigbar langsam erfolgt und diese erst startet, wenn die Vermischung mit dem als Wärmeträger dienenden Wasserstrom erfolgt, kann durch diese Reaktionsführung eine definierte Verweilzeit bei hoher Temperatur erreicht werden.

Zur Oxidation von Kohlenhydraten wurden verschiedene Oxidationsmittel und Reaktionsführungen untersucht, weshalb diese an entsprechender Stelle erläutert werden.

4.2 Extraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren

4.2.1 Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte

Zur experimentellen Untersuchung der Phasengleichgewichte stehen mehrere doppelwandige, thermostatisierbare Rührgefäße mit einem Innenvolumen von ca. 150 mL zur Verfügung. Die wässrige und organische Phase des zu untersuchenden Stoffsystems werden separat eingewogen, in der Rührzelle vereinigt und anschließend auf Extraktionstemperatur gebracht. Das intensive Dispergieren der Phasen mit einem Magnetrührer erfolgt so lange, bis eine vollständige Einstellung des Phasengleichgewichtes gewährleistet ist. Durch Voruntersuchungen wurde die für diesen Vorgang notwendige Zeit ermittelt. Hierbei wurden in Serien von Batchexperimenten die Dispergierzeiten so lange erhöht, bis zeitlich konstante Verteilungskoeffizienten erreicht wurden. Bei der anschließenden Durchführung der Extraktionsexperimente wurden die ermittelten Mindestkontaktzeiten nochmals um ein Vielfaches überschritten.

Die Bestimmung der Phasengleichgewichte erfolgte, wenn nicht anderes dokumentiert, bei folgenden standardisierten Versuchsbedingungen:

- Ausgangskonzentration der wässr. Säurelösung: $w_{0,\text{wässr.}} = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$
- Absolute Probenmasse je Phase: $m_{0,\text{org.}} = m_{0,\text{wässr.}} = 20 \text{ g}$
- Anfangsphasenverhältnis: $V_{\text{o/w}} = m_{0,\text{org.}} / m_{0,\text{wässr.}} = 1,0$
- Extraktionstemperatur: $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Rührfrequenz: $\text{ca. } 400 \text{ min}^{-1}$
- Die wässrigen Phasen wurden, um reproduzierbare Säure/Lacton-Verhältnisse zu realisieren, mindestens 24 Stunden vor Versuchsbeginn angesetzt.

Nach Beendigung des Mischvorgangs werden die Koaleszenzzeiten bis zur Ausbildung einheitlicher Bulkphasen (primäre Koaleszenzzeit, $t_{k,1}$) sowie bis zur Klärung beider Phasen (sekundäre Koaleszenzzeit, $t_{k,2}$) bestimmt. Anschließend werden beide Phasen über den integrierten Ablasshahn am Boden der Rührzelle separiert, ausgewogen und der Analytik zugeführt.

Die Quantifizierung der Säure- und Alkoholkonzentration der wässrigen Phase erfolgt flüssigchromatographisch via HPLC (vgl. Kap. 4.3.2); der Wassergehalt beider Phasen wird elektrochemisch nach KARL-FISCHER bestimmt (vgl. Kap. 4.3.1). Mit der Annahme, dass Tri-*n*-alkylamin praktisch nicht wasserlöslich ist (40 °C : Löslichkeit 0,1 % (g g⁻¹))^[77], kann durch Massenbilanzierung die vollständige Komposition beider Phasen ermittelt werden. Der Fehler, der durch diese Vereinfachung entsteht, ist vernachlässigbar klein. In folgende Tabelle ist zusammengefasst dargestellt, wie die Gleichgewichtszusammensetzungen beider Phasen ermittelt werden.

Tab. 4-3 Ermittlung der Komponentenkonzentrationen in wässriger und organischer Phase.

Phase	Wasser	Säure	Lösungsmittel	Amin
wässrig	KARL-FISCHER	HPLC	HPLC	0 %
organisch	KARL-FISCHER	bilanziert	bilanziert	100 %

4.2.2 Kinetische Messungen in der Rührzelle

Durch die in Abb. 4-2 skizzierte Rührzelle ($V_i = 300 \text{ cm}^3$, $d_i = 55,5 \text{ mm}$, $A = 24,2 \text{ cm}^2$) ist es möglich den zeitabhängigen Stoffdurchgang als Funktion des Strömungszustandes (Rührerdrehzahl) zu ermitteln.^[34, 40, 151] In ihr werden, wie in einer Lewis-Zelle, beide Phasen durch zwei separate Rührer ($l = 30 \text{ mm}$) durchmischt, jedoch nicht ineinander dispergiert. Eine stabile Phasengrenze mit definierter Austauschfläche ist Voraussetzung um anschließend aus zeitabhängigen Konzentrationsbestimmungen den Stoffdurchgangskoeffizienten zu berechnen. Aus der Auftragung der Anfangsstoffstromes gegen die Rührfrequenz f können Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des reaktiven Stoffdurchganges gewonnen werden (vgl. Kap. 3.3.2.2).^[34, 39]

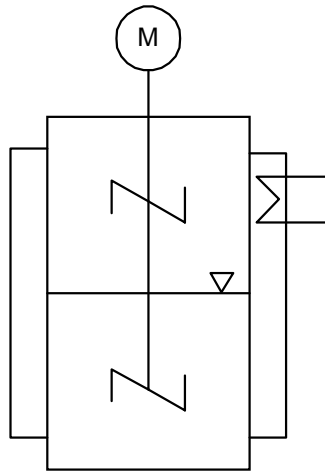


Abb. 4-2 Skizze der Rührzelle zur Durchführung kinetischer Untersuchungen.

Zu Versuchsvorbereitung werden zunächst beide Phasen unter Abwesenheit der zu extrahierenden Komponente (Kohlenhydratcarbonsäure) vorgesättigt. Hierzu werden entsprechende Mengen an wässriger sowie organischer Phase in die Messzelle gegeben und für 24 Stunden bei Versuchstemperatur langsam gerührt. Anschließend folgt das eigentliche kinetische Experiment.

Zunächst erfolgt die Justage der Rührerdrehzahl, welche so gewählt wird, dass die Phasengrenze möglichst ungestört bleibt. Anschließend wird eine konzentrierte Lösung der Kohlenhydratcarbonsäure möglichst schnell in die wässrige Phase eindosiert. Um den Verlauf der Extraktion, d. h. die Abreicherung der Säure in der wässrigen Phase, zu verfolgen, werden in bestimmten, dokumentierten Zeitabständen Proben der wässrigen Phase entnommen und der HPLC-Analytik zugeführt. Das entnommene Probenvolumen ist möglichst klein zu halten, um die Zusammensetzung des Stoffsystems möglichst wenig zu beeinflussen.

4.2.3 Experimentelle Bestimmung des Stoffdurchganges an Einzeltropfen

Die Experimente zur Bestimmung des Stoffdurchganges wahlweise an Einzeltropfen oder an Tropfenschwärmen wurden mit der in Abb. 4-3 dargestellten Apparatur durchgeführt, deren Aufbau und Funktionsweise im Folgenden näher erläutert sei.^[152]

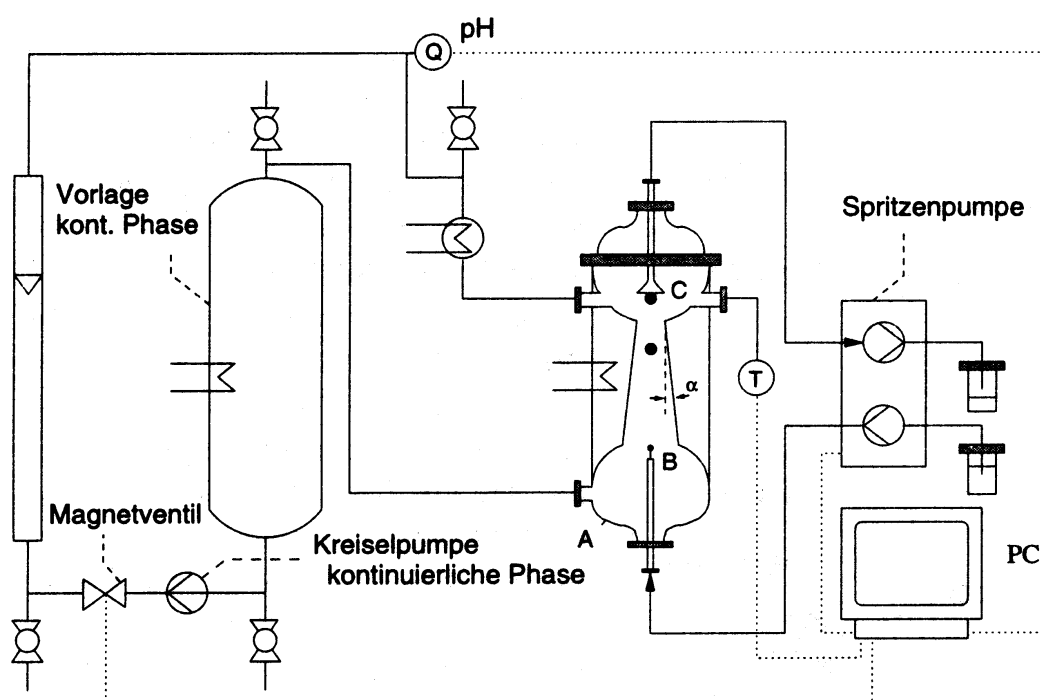


Abb. 4-3 Skizze der Laboranlage zur Erzeugung von Einzeltropfen im Gegenstrom.

Kernstück der Anlage ist eine Messzelle (A), in welcher der Kontakt zwischen der kontinuierlichen wässrigen Säurelösung und den Tropfen der organischen Extraktionsmittelpase hergestellt wird. Die Messzelle ist komplett aus Glas gefertigt und über einen äußeren Mantel mit Wasser als Wärmeträger temperierbar.

Über austauschbare Glaskapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmesser (B) werden Tropfen der Extraktionsmittelpase in die Messzelle injiziert. Die volumengenaue Eindosierung erfolgt mittels einer Spritzenpumpe des *Microlab 541C Zwei-Spritzen-Dispensers* der Firma *Hamilton*. Die anfangs aufsteigenden Extraktionsmitteltropfen werden durch die in entgegengesetzter Richtung strömende wässrige Säurelösung an

einer bestimmten Stelle im konischen Diffusor, an der sich das Kräftegleichgewicht einstellt, in der Schwebe gehalten (s. Abb. 4-4). Der Volumenstrom der variierbaren Gegenströmung wird über das Rotameter (Schwebekörpervolumenstrommessgerät) der Firma *Rota Yokogawa* gemessen und kann nach einer vorgegeben Zeit durch das Magnetventil unterbrochen werden. Dies führt dazu, dass vorher in der Schwebe gehaltene Tropfen nun zum Auffangtrichter (C) aufsteigen und koaleszieren. Von dort werden sie durch eine zweite Spritzenpumpe abgesaugt und in die Probenvorlage gefördert. Anschließend wird durch Öffnen des Magnetventils die Gegenströmung wieder aktiviert und nach Stabilisierung neue Tropfen in die Messzelle injiziert, womit ein neuer Messzyklus beginnt. Die gesamte Anlagensteuerung und Messdatenerfassung (pH , T) erfolgen über ein PC-System mit Hilfe der Software *LabView*® 6.0 der Firma *National Instruments*.



Abb. 4-4 Blick in die Messzelle der Einzeltropfenapparatur.

Das Anlagenvolumen beträgt ca. 2 L, welches durch Hähne und Vorrichtungen an den höchst- und tiefstgelegenen Stellen der Anlage eingefüllt oder entleert wird. Über das

integrierte pH-Meter *CG 812* der Firma *Schott* kann der Säuregehalt der kontinuierlichen wässrigen Phase kontrolliert werden. Auf Grund des großen Volumenverhältnisses zur dispersen Phase kann die Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase als konstant angesehen werden.

Die Menge der im Versuch erzeugten dispersen organischen Phase muss für die nachfolgende analytische Bestimmung des Säuregehaltes via HPLC ausreichen. Hierfür sind ca. 2 mL organische Extraktionsmittelpase notwendig, was bei einem Tropfenvolumen von ca. 17 μL einer Tropfenzahl von 120 Tropfen entspricht. Hinzu kommen nochmals 120 Tropfen, die als Vorlauf zum Spülen der Leitungswege dienen und verworfen werden. Da die Tropfen der dispersen Phase während des Versuches nicht koaleszieren, können jeweils drei Tropfen gleichzeitig in die Messzelle injiziert werden, d. h. pro Versuch sind 80 Injektions- und Entnahmezyklen notwendig.

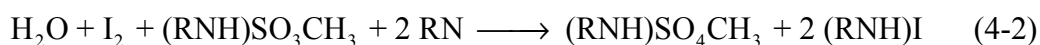
Die minimale Kontaktzeit ist durch die Aufstiegszeit des Tropfens zwischen Kapillaröffnung und Auffangtrichter bei ruhender kontinuierlicher Phase vorgegeben; sie liegt für das untersuchte Stoffsystem bei ca. sieben Sekunden. Die maximale Kontaktzeit ist dagegen nicht begrenzt.

Neben dem Stoffübergang der Säure aus der kontinuierlichen wässrigen in die disperse organische Phase erfolgen je nach gegenseitiger Löslichkeit weitere Stoffaustauschvorgänge der anderen Komponenten. Diese können den eigentlich zu untersuchenden Stoffübergang der Säure signifikant beeinflussen. Beim Ansetzen der beiden Phasen müssen diese zunächst bei Versuchstemperatur mit allen Komponenten außer der Carbonsäure gegenseitig abgesättigt werden. Letztere wird erst danach in der wässrigen Phase gelöst.

4.3 Analytik

4.3.1 Wassergehalt nach KARL-FISCHER

Die 1935 von KARL FISCHER vorgestellte elektrochemische Methode zur quantitativen Wasserbestimmung wurde von SCHOLZ weiterentwickelt und basiert auf folgender Stöchiometrie:^[153, 154]



Das als KARL-FISCHER-Reagenz eingesetzte *Hydranal-Composite*[®] 5 besteht aus dem Redoxsystem Iod und Schwefeldioxid sowie der Base Imidazol, welche in Diethylenglycolmonoethylether (DEGEE) gelöst sind.^[155] Die zu quantifizierende Probe ist in wasserfreiem Methanol vorzulegen. Die sofortige Oxidation (Gleichung 4-2) des Anions der methylschwefeligen Säure durch das Iod zum Methylsulfat erfolgt nur solange, bis das dafür notwendige Wasser im System vorhanden ist. Die im Verlaufe der Reaktion entstehende Iodwasserstoffsäure wird durch die im Reagenz enthaltene Base (RN) neutralisiert. Ist das Wasser in der zu titrierenden Probe verbraucht, verursachen erste Spuren von überschüssigem Iod ein sprunghaftes Ansteigen des Elektrodenstromes und Depolarisation der Elektroden, was das Erreichen des Tritationsendpunktes anzeigt.^[156]

Zur quantitativen Wasserbestimmung wird der *Karl-Fischer-Automat 633* der Firma *Metrohm* verwendet. In der Titrationszelle werden ca. 15 mL wasserfreies Methanol vorgelegt und mit *Hydranal-Composite*[®] 5 titriert, um restliche Wasserspuren zu entfernen. Eine definierte Menge der zu quantifizierenden Probe wird nun in das wasserfreie Methanol eindosiert und ebenfalls mit *Hydranal-Composite*[®] 5 bis zum Endpunkt titriert. Der Wassergehalt w_{Wasser} kann anschließend nach folgender Gleichung aus dem Titerverbrauch berechnet werden:

$$w_{\text{Wasser}} = \frac{V_{\text{KF}} \cdot t_{\text{KF}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (4-3)$$

w_{Wasser} : Massenanteil Wasser / % (g g^{-1})

V_{KF} : Verbrauch an KARL-FISCHER-Reagenz / mL

t_{KF} : Titer des KARL-FISCHER-Reagenz / mg mL^{-1}

m_{Probe} : Probenmasse / mg.

Da das Karl-Fischer-Reagenz selbst hygroskopisch ist, wurde der aktuelle Titer t_{KF} in regelmäßigen Abständen mit Hilfe der Eichlösung *Hydranal*[®] *Eichstandard* bestimmt. Diese enthält auf 1000 mg Lösung genau 5,91 mg Wasser.

Zur Fehlerminimierung wird der Wassergehalt jeder Probe mindestens dreimal bestimmt und arithmetisch gemittelt.

4.3.2 HPLC

Zur quantitativen Analyse der Proben der Dehydratisierungs-, der Oxidations- sowie der Extraktionsexperimente wurden zwei HPLC-Systeme eingesetzt. Im Folgenden wird auf den Aufbau, die Betriebsparameter sowie auf die Einsatzmöglichkeiten beider Systeme näher eingegangen.

4.3.2.1 Ionenausschlusschromatographie

Zur quantitativen Analyse der komplexen Reaktionsgemische und der wässrigen Extraktionslösungen, wurde ein universelles HPLC-System aufgebaut, das die gleichzeitige Quantifizierung von Monosacchariden, organischen Säuren, Alkoholen und Carbonylverbindungen ermöglicht.

Eingesetzt wird ein isokratisches HPLC-System mit Brechungsindexdetektor der Firma *Varian GmbH* (s. Kap. 9.1.2). Das Trennsystem, das hauptsächlich nach dem Mechanismus der Ionenausschlusschromatographie separiert, bildet die stark saure

Kationenaustauschersäule ION-300 (300 x 7,8 mm) der Firma Interaction Chromatographie Inc.^[97, 157]

Als Eluent wird 2 mM Schwefelsäure mit einem Fluss von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ und einem Druck von 8,5 MPa durch die Trennsäule gefördert. Da mit steigender Temperatur die Retentionszeiten abnehmen und die Trennleistung der Säule steigt, sorgt ein Säulenofen für eine erhöhte und konstante Säulentemperatur.^[158] Zahlreiche Chromatogramme problemspezifischer Standardmischungen erbrachten, dass eine optimale Trennung bei einer Temperatur von 50 °C gewährleistet ist.^[159] Zur Detektion wird ein Differentialablenkungsrefraktometer (RI-Detektor) eingesetzt. Dieses zeichnet sich neben der Fähigkeit alle relevanten Komponenten zu detektieren weiterhin durch hohe Empfindlichkeit und Linearität aus. Auf Grund der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes, ist eine exakte, driftstabile Temperierung der RI-Messzelle notwendig.^[160, 161] Es wurde hierfür eine Temperatur von 40 °C gewählt. Durch eine Probenschleife mit einem Injektionsvolumen von 20 μL wird der Konzentrationsbereich von 0,05 bis 5 g L^{-1} für die meisten Komponenten optimal abgedeckt.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit Hilfe der Software *Star Chromatography Workstation*, Version 5 der Firma Varian.

Analyse der Reaktionsprodukte bei der Kohlenhydratdehydratisierung und -oxidation

Um eine Kontamination des Säulenoberfläche mit Schwermetallionen zu vermeiden, müssen alle Proben vor der Analyse mit Ionenaustauscher behandelt werden. Hierzu werden jeweils 2,5 mL Probe mit 250 mg *Amberlite*[®] IR-120 Kationenaustauscher versetzt und 30 Minuten gerührt. Zur Entfernung von Feststoffpartikeln werden die Proben anschließend mit Hilfe eines Membranfilters aus hydrophilen Polyvinylidendifluorid (PVDF; 0,45 μm Porendurchmesser) filtriert.^[159] Durch quantitative Analyse einer Referenzprobe vor und nach dieser Probenvorbereitungsprozedur konnte sichergestellt werden, dass diese keinen Einfluss auf die Probenzusammensetzung nimmt.

Nach Kalibration der HPLC können folgende Substanzen durch Vergleich der Retentionszeiten identifiziert und im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 g L⁻¹ quantifiziert werden:

Tab. 4-4 Übersicht der kalibrierten Komponenten mit ihren Retentionszeiten.

Substanz	Retentionszeit / min	Quantifizierung nach
Isomaltulose	8,8	Peakhöhe
Glucose	11,3	Peakhöhe
Fructose	12,3	Peakhöhe
Erythrose	14,6	Peakhöhe
Methylglyoxal	15,4	Peakhöhe
Milchsäure	16,2	Peakhöhe
FDA	17,1	Peakhöhe
Dihydroxyaceton	17,3	Peakhöhe
Ameisensäure	17,4	Peakhöhe
Essigsäure	19,4	Peakhöhe
α -GMF	20,1	Peakhöhe
Lävulinsäure	21,5	Peakhöhe
Hydroxyaceton	22,2	Peakhöhe
Acetaldehyd	23,2	Peakhöhe
Methanol	24,0	Peakhöhe
Aceton	28,3	Peakhöhe
HMF	42,8	Peakfläche
Furfural	62,0	Peakfläche

In folgender Abbildung ist als Beispiel das Chromatogramm einer Referenzprobe dargestellt, die das typische Produktspektrum der Fructosedehydratisierung wiedergibt.

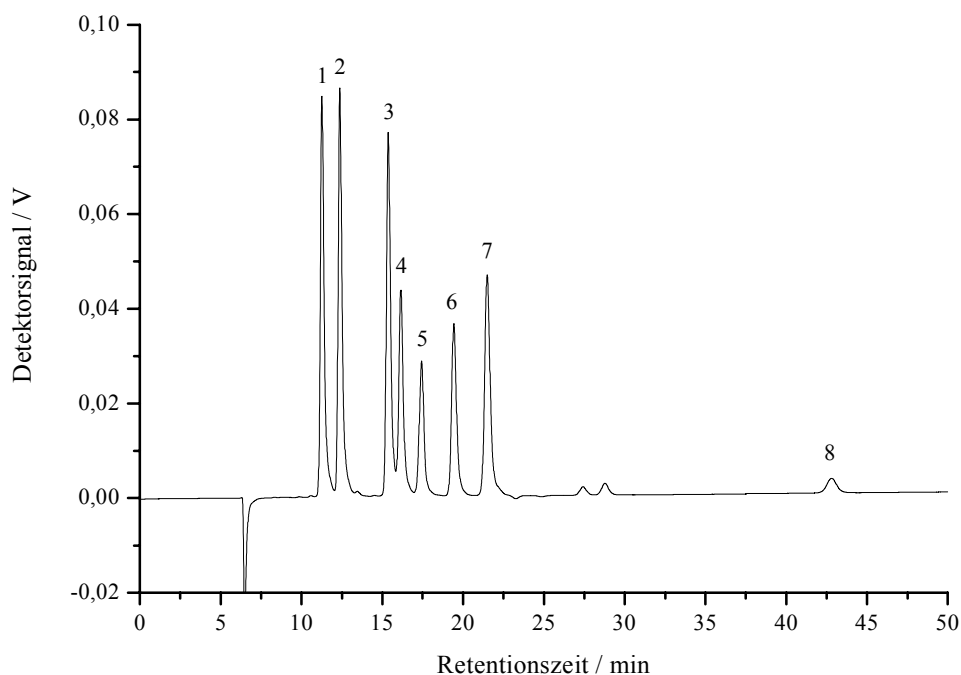


Abb. 4-5 Das Chromatogramm einer Referenzprobe; Die Peaks sind folgenden Substanzen zugeordnet: (1) Glucose, (2) Fructose, (3) Methylglyoxal, (4) Milchsäure, (5) Ameisensäure, (6) Essigsäure, (7) Lävulinsäure und (8) HMF.

Analyse der wässrigen und organischen Phasen der Säureextraktion

Die oben beschriebene Probenvorbereitungsprozedur wird auch bei den **wässrigen Phasen** der Extraktionsexperimente angewandt. Zunächst werden die Proben um den Faktor 10 verdünnt. Im Falle salzhaltiger Proben wird zweimal mit *Amberlite® IR-120* vorbehandelt. Enthalten die wässrigen Phasen störende N,N-Dialkylcarbonsäureamide, so werden diese durch Ausschütteln mit Toluol nahezu vollständig entfernt.

Nach Kalibration der HPLC können in der wässrigen Phase folgende Substanzen im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 1 % (g g^{-1}) quantifiziert werden:

Tab. 4-5 Übersicht der kalibrierten Komponenten mit ihren Retentionszeiten.

Substanz	Retentionszeit / min	Quantifizierung nach
Gluconsäure	10,9	Peakfläche
Glucose	11,3	Peakhöhe
Milchsäure	16,2	Peakfläche
<i>iso</i> -Butanol	41,5	Peakfläche
1-Butanol	46,5	Peakfläche
MIBK	56,1	Peakfläche
1-Pentanol	70,1	Peakfläche
1-Hexanol	111,5	Peakfläche
sowie Schwefelsäure oder Salzsäure		Peakfläche

Bei den Untersuchungen zum zeitaufgelösten Stoffübergang an Einzeltropfen ist die Bestimmung des Gluconsäuregehalts in der **organischen Phase**, bestehend aus 1-Hexanol und TOA, erforderlich.

Hierzu werden ca. 1 g der organischen Phase und ca. 2,5 g 0,2 N Natronlauge gemeinsam eingewogen und 30 min geschüttelt, wodurch die Gluconsäure quantitativ in die wässrige Phase reextrahiert wird. Nach Separation der Phasen wird die wässrige Phase zum Entfernen der Natriumionen über 2,5 g *Amberlite® IR-120* Kationenaustauscher gesäult. Die erhaltene Lösung wird direkt auf die HPLC aufgegeben und analysiert. Durch Verifikation mit einer Referenzlösung wurde der Fehler dieser Methode der Probenvorbereitung bestimmt, welcher unter 5 % lag.

4.3.2.2 Anionenaustauschchromatographie

An stationären Phasen, die aus starken Anionenaustauschern bestehen, können Mono- und Oligosaccharide wegen ihrer schwach sauren Eigenschaften sehr selektiv getrennt werden.^[162] Kohlenhydrate liegen bei hohen pH-Werten zwischen 12 bis 14 teilweise ionisiert vor und können somit über einen Anionenaustauschmechanismus getrennt werden.

Die quantitativen Analysen der Kohlenhydratcarbonsäuren, insbesondere der D-Glucar- und D-Glucuronsäure, werden mit Hilfe des HPLC-Systems *BioLC*[®] der Firma *Dionex Inc.* (s. Kap. 9.1.2) durchgeführt. Als stationäre Phase dient eine *CarboPac*[®] *PA-100* (300 x 7,8 mm) inkl. Vorsäule der Firma *Dionex Inc.* Diese besteht aus einem pellicularen Ionenaustauscher, der sich aus einem nicht porösen Grundkörper ($d = 8,5 \mu\text{m}$) aus Polystyrol-Divinylbenzol-Harz und den sogenannten Micro-Beads ($d = 275 \text{ nm}$) zusammensetzt. Letztere tragen als funktionelle Einheiten quaternäre Ammoniumgruppen.^[162, 163]

Die Elution erfolgt mit einer wässrigen Natriumhydroxid/Natriumacetat-Lösung, die mit einem Fluss von $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durch das Trennsystem gefördert wird. Das genaue Gradientenprogramm für die Gesamtlaufzeit von 55 min ist in Tab. 4-6 wiedergegeben. Das Injektionsvolumen an Probe beträgt $25 \mu\text{L}$.

Tab. 4-6 Das Gradientenprogramm zur Trennung von Mono- und Disacchariden sowie ihrer Carbonsäurederivate.

Zeit / min	Wasser / % ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)	NaOH (1,0 M) / % ($\text{m}^3 \text{ m}^{-31}$)	Natriumacetat (0,5 M) / % ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)
0...	88	10	2
5...	80	10	10
10...	70	10	20
20...	50	10	40
30...	20	20	60
40...	10	20	70
50...55	88	10	2

Kohlenhydrate sowie deren Derivate lassen sich via gepulster amperometrischer Detektion (PAD) sehr spezifisch und sehr empfindlich nachweisen. Detektiert wird hierbei der Stromfluss der elektrolytischen Oxidation von Kohlenhydraten an einer Goldelektrode bei konstantem Messpotenzial. Ein dreistufiges Potenzialprogramm, dass

in wenigen Millisekunden durchlaufen wird, dient dazu die Elektrodenoberfläche von Oxidationsprodukten zu reinigen und wieder zu reduzieren.^[162]

Nach Kalibration der HPLC können in der wässrigen Phase folgende Substanzen quantifiziert werden:

Tab. 4-7 Übersicht der kalibrierten Komponenten mit ihren Retentionszeiten.

Substanz	Retentionszeit / min
Glucose	4,0
Fructose	4,5
Saccharose	6,7
Gluconsäure	9,1
Saccharose-C ₆ ^f -Säure	13,2
Saccharose-C ₁ ^f -Säure	13,6
Saccharose-C ₆ ^g -Säure	14,2
Glucuronsäure	15,3
Glucarsäure	24,1

5 Ergebnisse

5.1 Dehydratisierung von D-Fructose in nah- und über-kritischem Wasser

5.1.1 Allgemeines

Da die benutzten Reaktionslösungen Konzentrationen von weniger als 1 % (g g⁻¹) aufwiesen und somit sehr verdünnt waren, wurde zur Berechnung der Konzentration unter Reaktionsbedingungen in sehr guter Näherung die Dichte von Wasser verwendet, welche der Literatur^[164] entnommen wurde (vgl. Tab. 5-1). Sofern nicht anders angegeben beziehen sich im Folgenden alle Konzentrationsangaben auf die molare Konzentration unter Reaktionsbedingungen.

Tab. 5-1 Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.^[164]

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{Wasser}} / \text{kg L}^{-1}$
25	220	0,8589
25	250	0,8211
25	280	0,7773
25	300	0,7433
25	350	0,6257
25	380	0,4500
35	380	0,5701

Zur Darstellung des komplexen Reaktionsgeschehens werden neben den molaren Konzentrationsangaben der Umsatzgrad U_i , die Kohlenstoffausbeute A_i sowie die integrale Selektivität S_i als dimensionslose Größen verwendet:

$$U_i = \frac{c_{0,i} - c_i}{c_{0,i}} \quad (5-1)$$

$$A_j = \frac{N_j^C}{N_i^C} \frac{c_j - c_{0,j}}{c_{0,j}} \quad (5-2)$$

$$S_j = \frac{A_j}{U_i} \quad (5-3)$$

U_i : Umsatzgrad des Eduktes i

A_j : Kohlenstoffausbeute bezüglich Produkt j

S_j : integrale Selektivität bezüglich Produkt j

c : Konzentration / mol L⁻¹

N^C : Anzahl der Kohlenstoffatome pro Formeleinheit

Indices: Edukt (i), Produkt (j), Ausgangskonzentration (0).

5.1.2 Temperatur- und Druckeinfluss

Die Dehydratisierung von D-Fructose in nah- und überkritischem Wasser wurde bei konstantem Druck von 25 MPa im Temperaturbereich von 250 bis 380 °C untersucht. Die Verweilzeit wurde durch Einsatz zweier Strömungsrohrreaktoren mit unterschiedlichen Reaktorvolumina sowie durch Variation des Massenflusses im Bereich von 3...30 s variiert. Die Ausgangskonzentration der Fructoselösung beträgt 0,8 % (g g⁻¹), dies entspricht 44,0 mmol L⁻¹ (bei 25 °C und 0,1 MPa). In Abb. 5-1 ist der Konzentrationsverlauf der Reaktanten bei 280 °C als Funktion der Verweilzeit τ exemplarisch dargestellt; weitere Diagramme finden sich im Anhang.

Aus diesen Auftragungen geht hervor, dass als Hauptprodukte 5-Hydroxymethylfurfural, Methylglyoxal und Ameisensäure sowie als Nebenprodukte Furfural, Milch- und Lävulinsäure gebildet werden. In Spuren konnten außerdem noch Glucose, Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton detektiert werden.

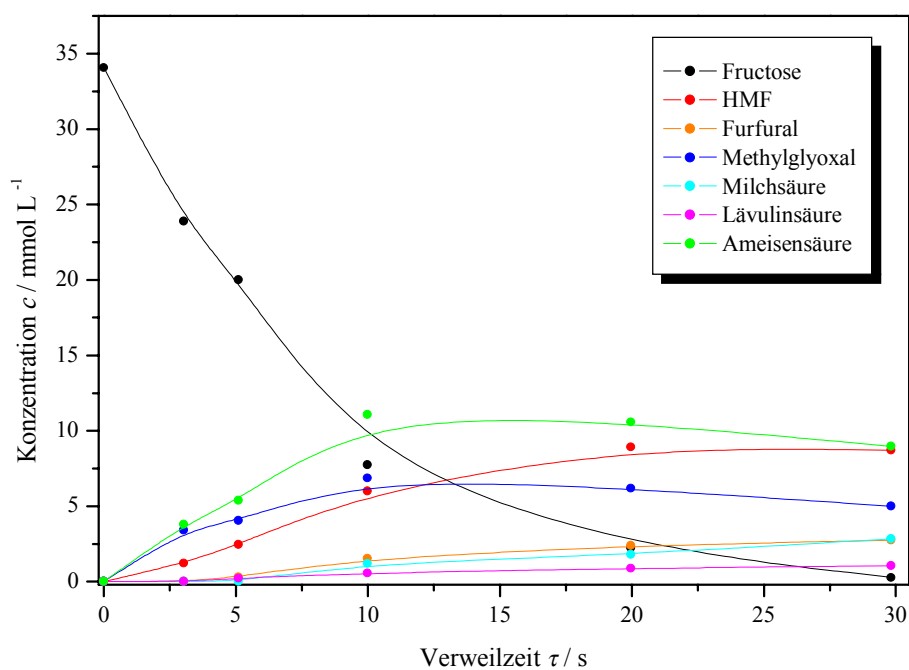


Abb. 5-1 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

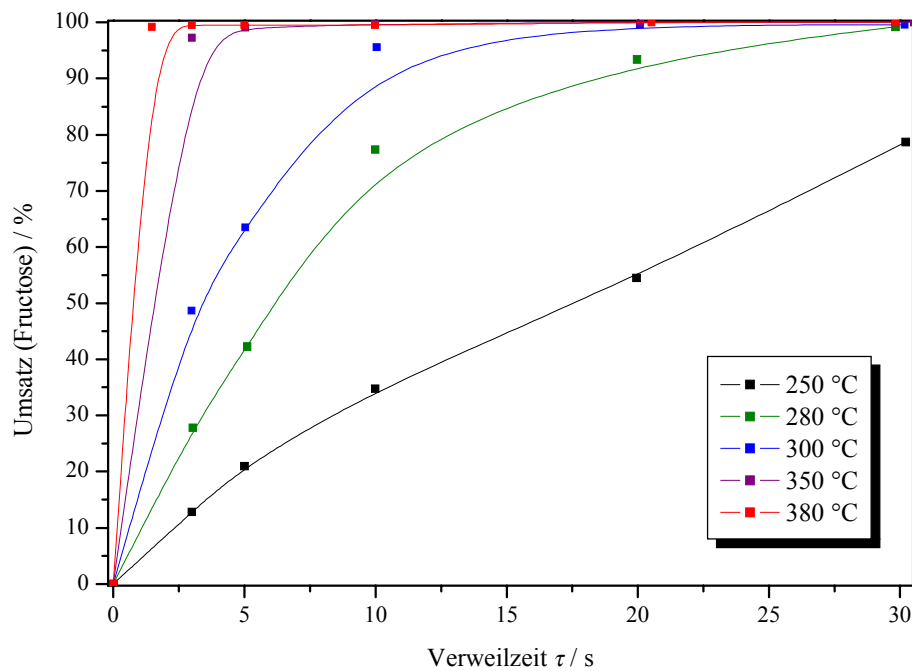


Abb. 5-2 Umsatzgrad der Fructose als Funktion der Verweilzeit bei variabler Temperatur und konstantem Druck von 25 MPa.

Die in Abb. 5-2 aufgetragenen Isothermen zeigen den Umsatzgrad bezüglich Fructose als Funktion der Verweilzeit. Wie zu erwarten, steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur die Umsatzgeschwindigkeit bezüglich Fructose an. Bei einer Temperatur von 380 °C sind bereits nach 1,5 s mehr als 99 % des eingesetzten Eduktes abreagiert.

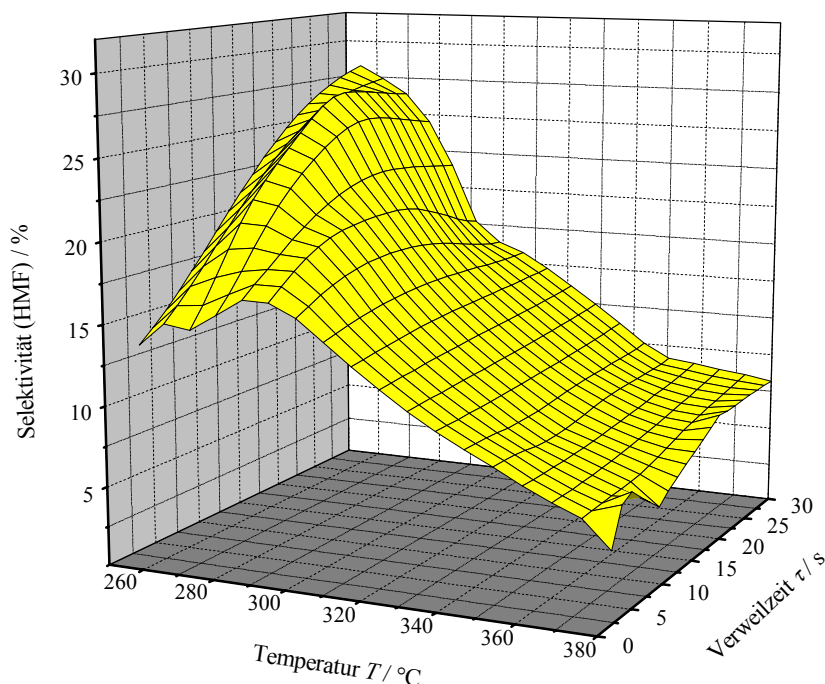


Abb. 5-3 Selektivität bezüglich HMF als Funktion von Temperatur und Verweilzeit bei konstantem Druck von 25 MPa.

In Abb. 5-3 ist die Selektivität bezüglich des Wunschproduktes HMF in dreidimensionaler Darstellung gegen die Temperatur und die Verweilzeit aufgetragen. Hieraus wird ersichtlich, dass maximale Selektivitäten bezüglich HMF bis 31 % bei Temperaturen von 250 °C und Verweilzeiten von 30 s erreicht werden. Weitere Untersuchungen im Bereich längerer Verweilzeit bis 180 s bei 220...280 °C (s. Anhang) zeigten allerdings kein weiteres Ansteigen der Selektivität bezüglich HMF.

Der in Abb. 5-4 dargestellte Selektivitätsverlauf bezüglich HMF als Funktion des Umsatzes zeigt den Verlauf eines relativ stabilen Endproduktes. Im Unterschied zu den Selektivität/Umsatz-Diagrammen von einfachen Folge- oder Parallelreaktionen weist dieses Diagramm bei niedrigen Eduktumsätzen mäßige Selektivitäten auf, welche erst nach längeren Verweilzeiten ansteigen. Dies kann auf einen autokatalytischen

Reaktionsablauf hinweisen. Da Dehydratisierungen säurekatalysierte Reaktionen sind, wird die HMF-Bildung durch die in situ gebildeten organischen Säuren begünstigt.

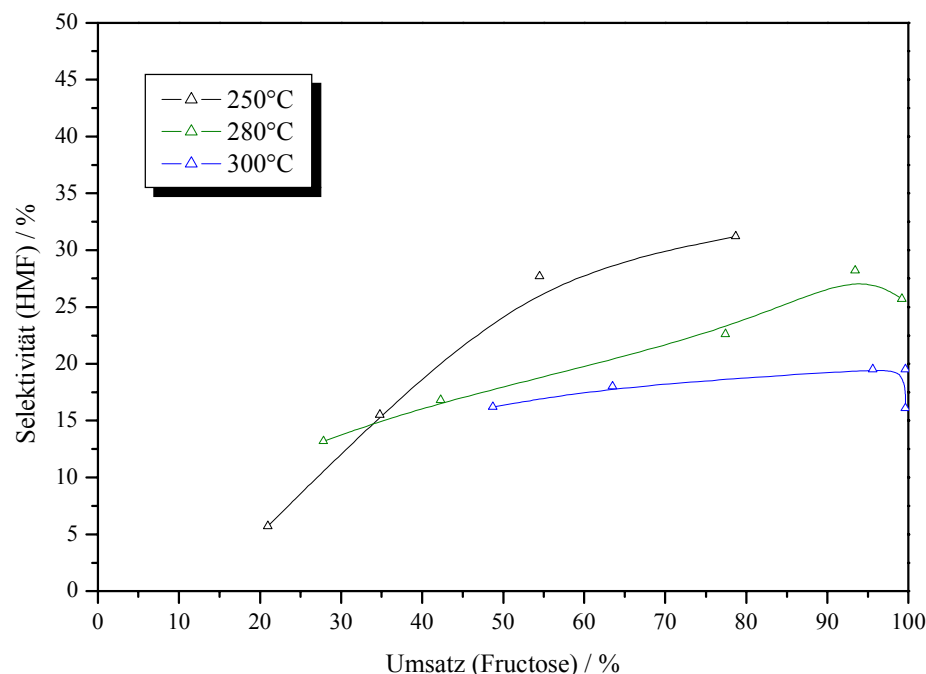


Abb. 5-4 Die Selektivität bezüglich HMF als Funktion des Umsatzgrades der Fructose bei 25 MPa, Verweilzeitbereich 3...30 s und unterschiedlichen Temperaturen.

Bei Temperaturen über 300 °C werden selbst bei einer kurzen Verweilzeit von 3 s bevorzugt niedermolekulare Abbauprodukte, wie Methylglyoxal, Milchsäure und Ameisensäure gebildet (s. Anhang). Die Konzentrationsverläufe letzterer zeigen eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber dem Parameter Temperatur. In dem folgenden Diagramm (Abb. 5-5) ist die Kohlenstoff-Ausbeute an Ameisensäure als Funktion der Verweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen wiedergegeben. Besonders auffallend ist, dass bei hohen Temperaturen kurzzeitig hohe Ausbeuten an Ameisensäure erreicht werden und diese dann rasch wieder abgebaut werden. Dieses Verhalten ist durch die Instabilität der Ameisensäure in nah- bzw. überkritischem Wasser zu erklären. Sie zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit zu CO, CO₂, H₂ und H₂O.^[165]

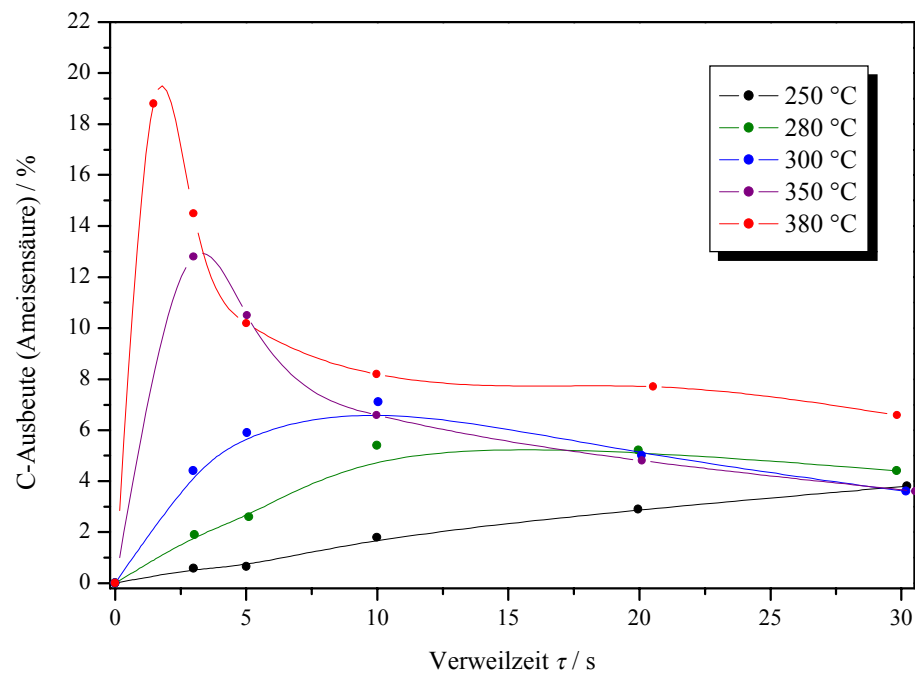


Abb. 5-5 Die C-Ausbeute an Ameisensäure in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 25 MPa und unterschiedlichen Temperaturen

Um den Einfluss des Druckes auf das Reaktionsgeschehen zu überprüfen, wurden bei einer konstanten Temperatur von 380 °C Experimente mit zwei unterschiedlichen Reaktionsdrücken von 25 und 35 MPa durchgeführt (s. Anhang). Für diese Experimente wurde eine überkritische Temperatur gewählt, da unter diesen Bedingungen die Fluideigenschaften durch den Parameter Druck signifikant variiert werden können und somit eine deutliche Beeinflussung des Reaktionsverlaufes zu erwarten ist. Die Druckerhöhung bewirkt bei konstanter Umsatzgeschwindigkeit der Fructose eine deutliche Abnahme der HMF-, der Ameisensäure- sowie der Methylglyoxalausbeute. Insbesondere bei längeren Verweilzeiten von 30 s sinkt die HMF-Ausbeute mit Druckerhöhung von 11 auf 7 % ab. Die Ausbeute bezüglich Milchsäure steigt dagegen bei höherem Druck an.

5.1.3 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie

Auf der Basis experimenteller Untersuchungen wurde von Kuster und van der Baan ein kinetisches Modell für den Zerfall von Fructose unter Anwesenheit von Mineralsäuren erstellt.^[107] Deren Ergebnisse zeigten, dass sich der Fructosezerfall sehr gut mittels einer Kinetik erster Ordnung beschreiben lässt. Im Folgenden soll nun ermittelt werden, ob auch die Dehydratisierung unter neutralen Bedingungen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt.

Für die integrale Auswertung nach erster Ordnung wird als linearisierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes $\ln \{1 - U(\text{Fructose})\}$ gegen die Verweilzeit τ aufgetragen. Im Falle einer tatsächlichen Reaktionsordnung von $n = 1$ sollte eine Gerade erhalten werden, deren Steigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $-k_1$ entspricht.

In Abb. 5-6 wurden die vorhandenen kinetischen Daten für den Zerfall der Fructose unter Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ graphisch ausgewertet. Die dadurch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind in Tab. 5-2 wiedergegeben.

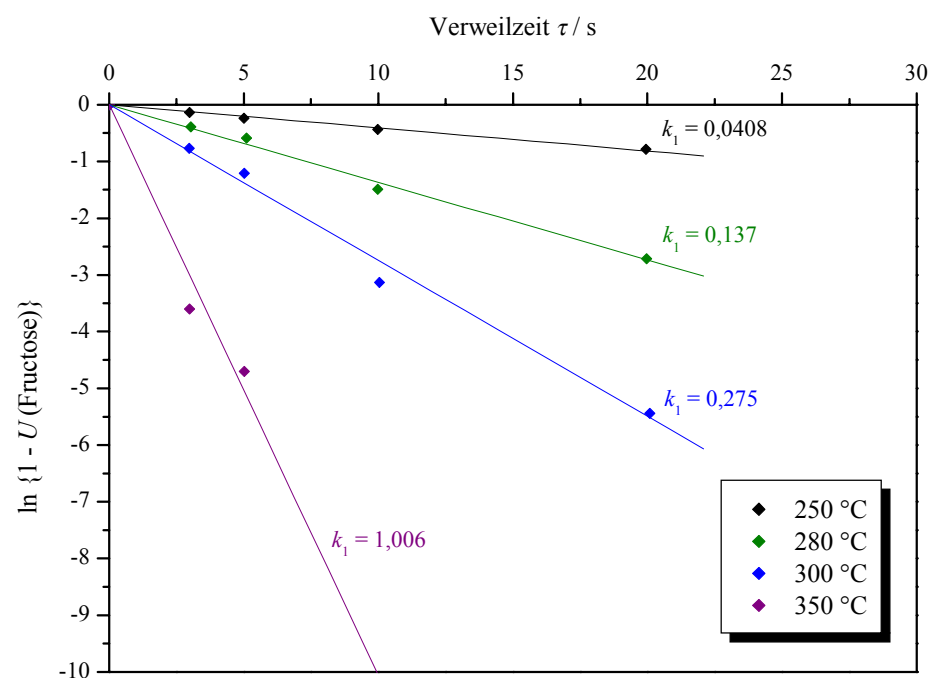


Abb. 5-6 Kinetische Auswertung des Fructosezerfalls unter Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ bei 25 MPa und unterschiedlichen Temperaturen.

Die in obiger Abbildung dargestellten linearen Regression zeigen recht gute Ergebnisse mit akzeptablen Abweichungen, die eine Reaktionsordnung von $n = 1$ bezüglich des Fructosezerfalls bestätigen.

Tab. 5-2 Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 des Fructosezerfalls unter Annahme einer Reaktionsordnung von eins bezüglich der Fructosekonzentration, bei einem Druck von 25 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	c_0 (Fructose) / mol L^{-1}	k_1 / s^{-1}
250	36,0	0,0408
280	34,1	0,137
300	32,6	0,275
350	27,4	1,006

Nach Auftragung der oben bestimmten Geschwindigkeitskonstanten im ARRHENIUS-Diagramm zeigt sich eine hohe Linearität (s. Anhang), wodurch eine konstante Reaktionsordnung von $n = 1$ bezüglich der Fructosekonzentration im untersuchten Temperaturbereich nochmals bestätigt wird.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden in der ARRHENIUS-Auftragung wurde eine **Aktivierungsenergie** von $E_A = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet.

5.1.4 Einfluss der Protonenkonzentration

Da es sich bei der Dehydratisierung von D-Fructose zu HMF um eine protonenkatalysierte Reaktion handelt, die über mehrere Zwischenstufen abläuft (vgl. Kap. 3.4.4), kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit zusätzlicher Protonen deutlich gesteigert werden.^[92] In zahlreichen Arbeiten wurden hierzu Mineralsäuren wie Salz- oder Schwefelsäure eingesetzt.^[97, 102, 107] Um den auto-katalytischen Einfluss in situ gebildeter organischer Säuren auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurde der Fructoseausgangslösung Essigsäure in den Konzentrationen

$c_{0,\text{NTP}}(\text{AcOH}) = 200$ und 500 mmol L^{-1} zugefügt. Als Reaktionsbedingungen wurden eine Temperatur von 250°C und ein Druck von 25 MPa gewählt.

Nachfolgende Diagramme zeigen den Einfluss des Essigsäurezusatzes auf die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose (Abb. 5-7) und auf die Selektivität bezüglich HMF (Abb. 5-8).

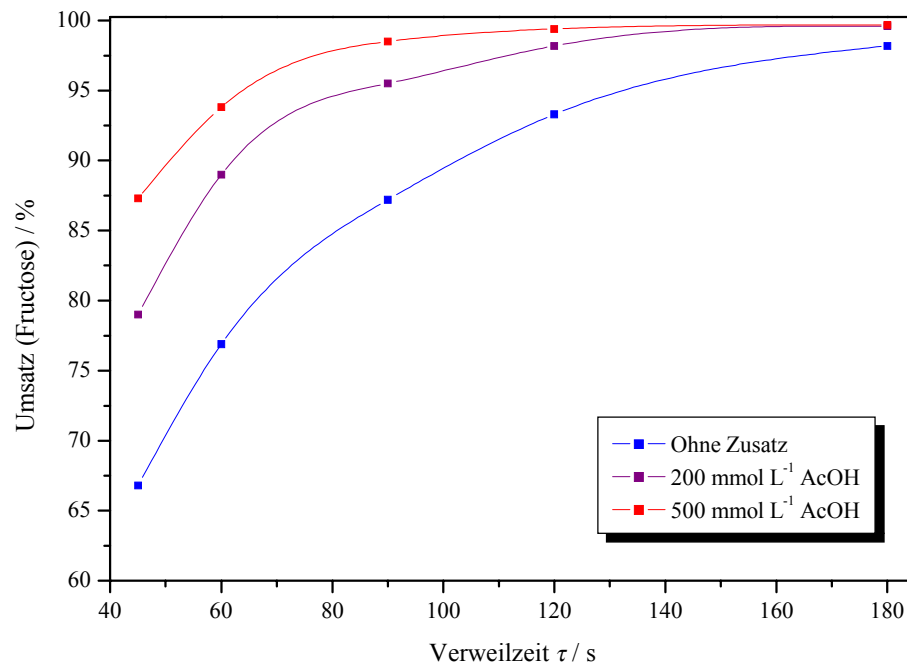


Abb. 5-7 Einfluss zugesetzter Essigsäure auf die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose, dargestellt als Funktion der Verweilzeit bei 250°C und 25 MPa .

Auffallend ist zunächst, dass insbesondere zu Beginn der Reaktion die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose durch die Anwesenheit zusätzlicher H^+ -Ionen signifikant gesteigert werden kann. Nach kurzer Verweilzeit, nachdem noch wenig organische Säuren in situ gebildet wurden, reagiert die Dehydratisierung demnach besonders sensitiv auf die Anwesenheit zusätzlicher Protonen. Die Ausbeute bezüglich HMF wird durch den Zusatz von Essigsäure unter Verringerung der Nebenproduktbildung signifikant gesteigert. Ein Zusatz von 500 mmol L^{-1} Essigsäure steigert die HMF-Selektivität nach 45 s Verweilzeit von 19% auf maximale 39% . Wird Furfural ebenfalls als Wertprodukt betrachtet, so ergibt sich unter diesen Bedingungen eine Gesamtselektivität bezüglich der aromatischen Dehydratisierungsprodukte von 43% . Erst ab einer Essigsäure Konzentration von 500 mmol L^{-1} tritt der Abbau des ansonsten stabilen Produktes HMF zu Lävulin- und Ameisensäure in Erscheinung, d. h.

die Folgereaktion wird im Gegensatz zum ersten Reaktionsschritt erst ab höherer Protonenkonzentration stark beschleunigt.

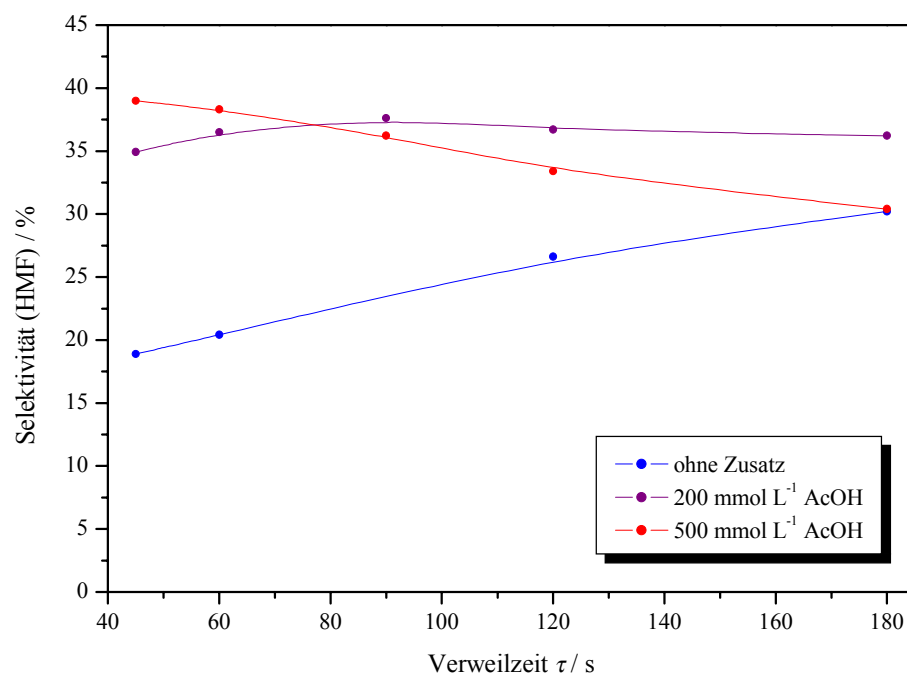


Abb. 5-8 Der Einfluss zugesetzter Essigsäure auf die Selektivität bezüglich HMF, dargestellt als Funktion der Verweilzeit bei 250 °C und 25 MPa.

Unter Annahme einer Reaktionsordnung von eins wurden auch hier die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bezüglich des Fructoseabbaus bestimmt (s. Anhang). Wie in Tab. 5-3 wiedergegeben, verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Zusatz von 500 mmol L⁻¹ Essigsäure.

Tab. 5-3 Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 des Fructosezerfalls unter Annahme einer Reaktionsordnung von eins bezüglich der Fructosekonzentration bei 250 °C, 25 MPa und variabler Ausgangskonzentration an Essigsäure.

$c_{0,\text{NTP}} (\text{AcOH}) / \text{mol L}^{-1}$	k_1 / s^{-1}
0	0,0460
200	0,0702
500	0,0933

5.1.5 Elektrolyteinfluss

Um den Einfluss gelöster Salze auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, wurden in dieser Versuchsreihe der Fructoseausgangslösung Elektrolyte wie Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat in geringer Konzentration ($0,04 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$) zugesetzt. Als Reaktionsbedingungen wurden eine unterkritische Temperatur von $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und ein Druck von 25 MPa gewählt. Die Anfangskonzentration der Fructoselösung beträgt auch hier $0,8 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Der Fructoseabbau wurde im Verweilzeitbereich von $3 \dots 30 \text{ s}$ verfolgt.

Die Gegenwart von Elektrolyten führt zu drastischen Abweichungen in der Reaktivität aller Komponenten. Die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose (vgl. Abb. 5-9) erhöht sich bei allen Elektrolytzusätzen deutlich. Bereits nach 3 s sind mehr als 70 \% der ursprünglich eingesetzten Fructose abgebaut.

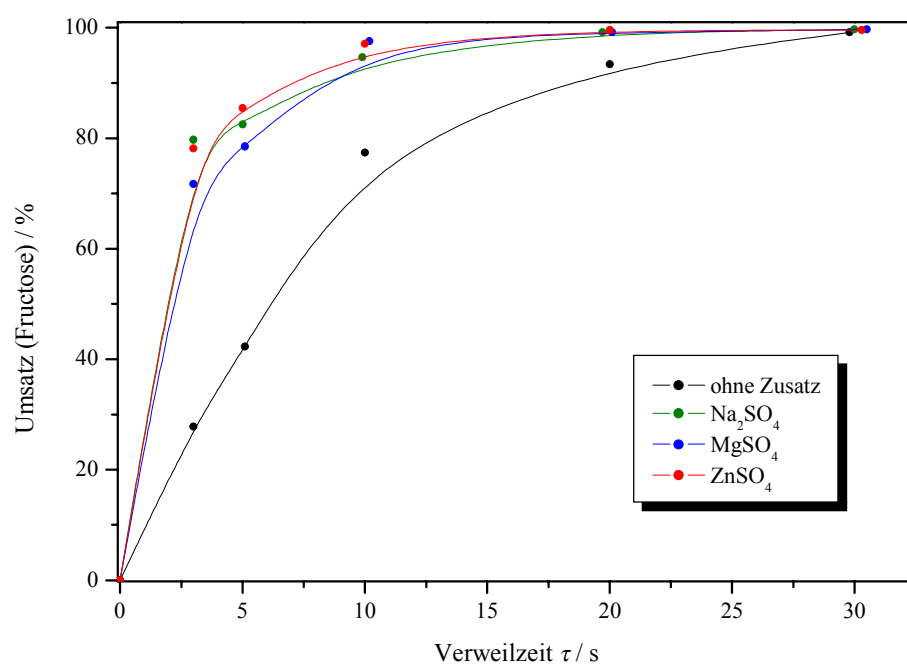


Abb. 5-9 Umsatz der Fructose als Funktion der Verweilzeit in Anwesenheit von jeweils $0,04 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ Natrium-, Magnesium und Zinksulfat sowie unter Abwesenheit jeglicher elektrolytischer Zusätze; Reaktionsbedingungen: $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 25 MPa .

Auf Seite der Produkte kann durch Zusatz der Elektrolyte ebenfalls eine deutliche Beeinflussung des Reaktionsgeschehens beobachtet werden. So nimmt die C-Ausbeute bezüglich HMF in allen Fällen deutlich ab und liegt unter 8 \% (vgl. Abb. 5-10).

Bezüglich Furfural werden ebenfalls schlechtere C-Ausbeuten von maximal 1,5 % erreicht. Dagegen nehmen die C-Ausbeuten der Ameisen- sowie der Milchsäure bei Anwesenheit von Elektrolyten deutlich zu. Letztere zeigt ein ausgesprochen sensibles Verhalten gegenüber der Art des zugesetzten Salzes. Wie in Abb. 5-11 dargestellt wird im Fall des Zinksulfatzusatzes mit einer maximalen C-Ausbeute von über 41 % besonders viel Milchsäure gebildet. Dies entspricht einer Selektivität von 42 %. Bei Zusatz von Magnesiumsulfat werden dagegen nur 20 % C-Ausbeute (20 % Selektivität) bezüglich Milchsäure erreicht und bei Gegenwart von Natriumsulfat und auch bei Abwesenheit von Salzen nur noch ca. 5 % (5 % Selektivität).

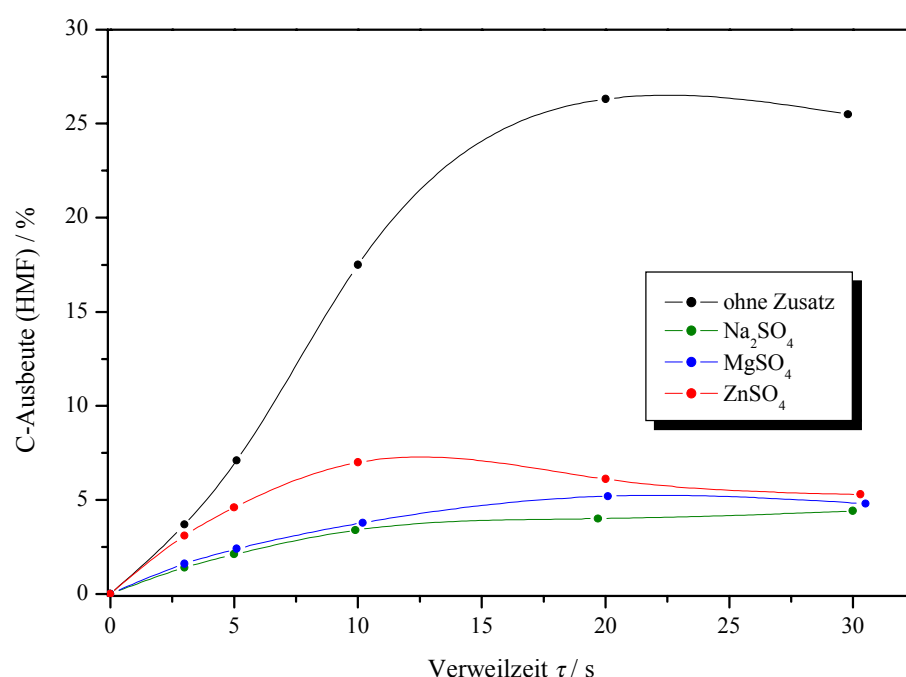


Abb. 5-10 C-Ausbeute bezüglich HMF als Funktion der Verweilzeit in Anwesenheit von jeweils 0,04 % (g g^{-1}) Natrium-, Magnesium und Zinksulfat sowie unter Abwesenheit von Elektrolyten; Reaktionsbedingungen: 280 °C und 25 MPa.

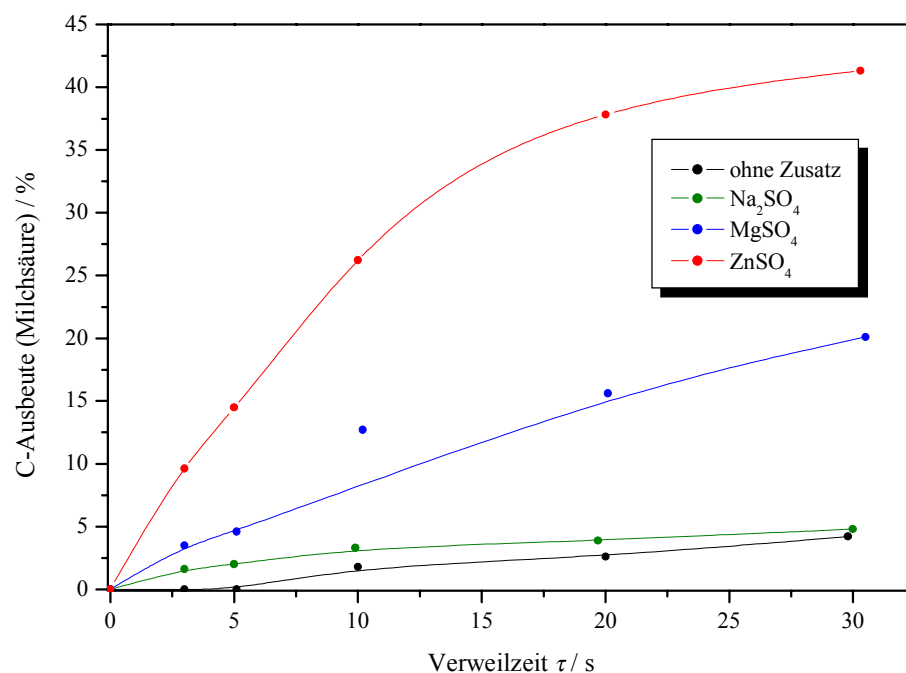


Abb. 5-11 C-Ausbeute bezüglich Milchsäure als Funktion der Verweilzeit in Anwesenheit von jeweils 0,04 % (g g^{-1}) Natrium-, Magnesium und Zinksulfat sowie unter Abwesenheit von Elektrolyten; Reaktionsbedingungen: 280 °C und 25 MPa.

5.2 Dehydratisierung von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser

Durch folgende Experimente in der kontinuierlichen Strömungsrohrapparatur wurde das Potenzial von nahkritischem Wasser bei der Dehydratisierung des Disaccharids D-Isomaltulose (Palatinose) untersucht. Ziel dabei war es, das zum HMF strukturanaloge glycosylierte Derivat α -GMF zu synthetisieren. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Frage ob die im Vergleich zur Saccharose relativ stabile glycosidische Bindung erhalten werden kann oder ob diese auf Grund der extremen Bedingungen des nah- und überkritischen Wassers sofort hydrolysiert wird.

5.2.1 Dehydratisierung unter neutralen Bedingungen

Die Dehydratisierung von D-Isomaltulose wurde bei einer Temperatur von 280 °C und einem Druck von 25 MPa untersucht. Diese Reaktionsbedingungen wurden gewählt,

weil unter diesen bei der analogen Dehydratisierung von D-Fructose hohe Ausbeuten bezüglich HMF erreicht werden konnten. Die Ausgangskonzentration der wässrigen Isomaltuloselösung betrug 0,86 % (g g^{-1}); dies entspricht 25 mmol L^{-1} unter Standardbedingungen ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $0,1 \text{ MPa}$).

In folgender Abbildung ist der Konzentrationsverlauf aller wichtigen Reaktanten als Funktion der Verweilzeit dargestellt. Wie ersichtlich wird die Isomaltulose innerhalb von 10 s Verweilzeit nahezu quantitativ abgebaut. Als Primärprodukte entstehen hauptsächlich die hydrolytischen Spaltprodukte Fructose und Glucose sowie das Produkt der direkten Dehydratisierung α -GMF. Letzteres allerdings nur in geringer Selektivität von 5,7 %. Nach einer Verweilzeit von 10 s zersetzt sich das gebildete α -GMF wieder. Als Folgeprodukte entstehen nach Hydrolyse des α -GMF mit hoher Wahrscheinlichkeit HMF und Glucose. Die primär gebildeten Monosaccharide Fructose und Glucose reagieren zu den schon aus der Fructose-Dehydratisierung bekannten Folgeprodukten HMF (maximale Selektivität 15 %), Furfural, Methylglyoxal, Milch-, Lävulin- und Ameisensäure. Hierbei erweist sich Fructose als das reaktivere Monosaccharid; der Abbau der Glucose erfolgt dagegen wesentlich langsamer.

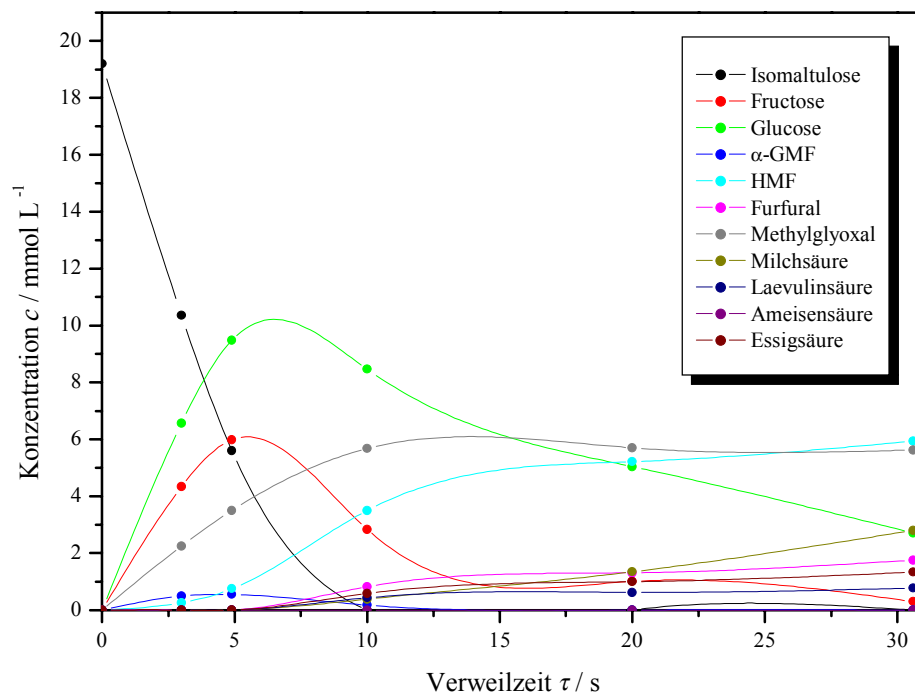


Abb. 5-12 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 25 MPa .

5.2.2 Einfluss der Protonenkonzentration

Analog der Fructosedehydratisierung wurde auch hier der Einfluss eines Essigsäurezusatzes auf das Reaktionsgeschehen untersucht. Unter sonst gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Experiment, wurde die Dehydratisierung der D-Isomaltulose in Gegenwart von $c_{0,\text{NTP}} = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure untersucht.

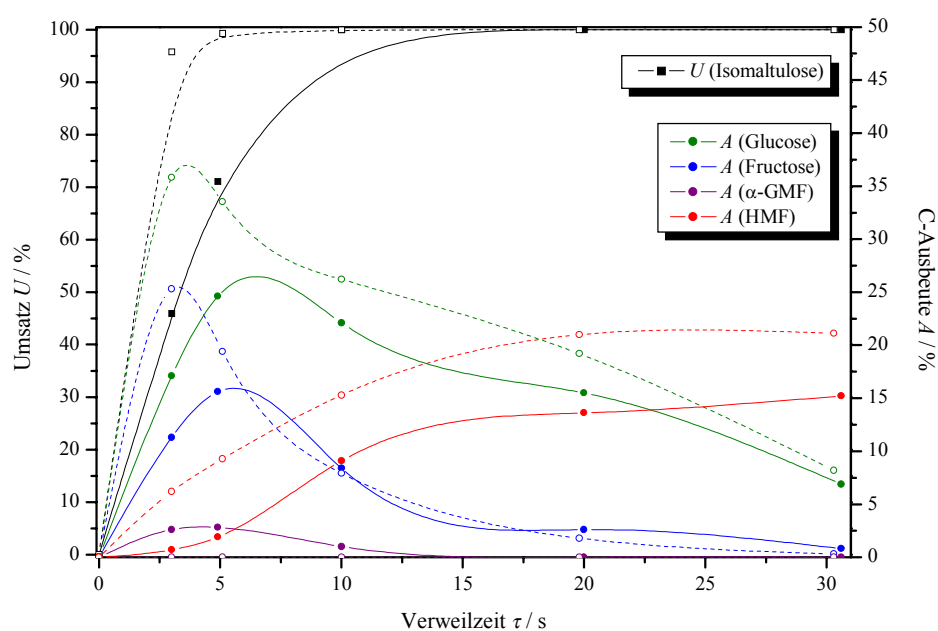


Abb. 5-13 Umsatz an Isomaltulose sowie C-Ausbeuten bezüglich Glucose, Fructose und HMF als Funktion der Verweilzeit; durchgezogene Linien ohne Säurezusatz, gestrichelte Linien mit Zusatz von 200 mmol L^{-1} Essigsäure.

In Abb. 5-13 sind die verweilzeitabhängigen Umsatz- sowie Ausbeuteverläufe der wichtigsten Reaktanten mit und ohne Essigsäurezusatz dargestellt. Durch den Zusatz der Essigsäure wird die Hydrolyse der glycosidischen Bindung deutlich beschleunigt. In Folge davon ist die Konzentration der primär gebildeten Monosaccharide deutlich erhöht. Im Gegensatz zu dem Experiment ohne Säurezusatz ist in diesem Falle kein α -GMF nachweisbar. Ursache hierfür ist die beschleunigte Hydrolyse der Isomaltulose bzw. des α -GMF selbst. Wie zu erwarten werden nach Zusatz der Essigsäure höhere Ausbeuten bezüglich HMF erhalten. Diese betragen maximal 21 % (Selektivität: 21 %) mit Säurezusatz und 15 % (Selektivität: 15 %) ohne zugefügte Säure. Auch im Falle addierter Säure erweist sich die Fructose als das reaktivere, intermediär gebildete, Monosaccharid.

5.3 Oxidation von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser

Zur Untersuchung der Oxidation von Isomaltulose in nahkritischem Wasser bei 280 °C und 25 MPa wurde eine 0,86 %-ige (g g^{-1}) Eduktlösung eingesetzt; dies entspricht einer molaren Konzentration von 25 mmol L^{-1} unter Standardbedingungen (25 °C; 0,1 MPa). Als Oxidationsmittel wurden im stöchiometrischen Verhältnis Kaliumnitrat, Salpetersäure sowie Wasserstoffperoxid verwendet.

Im Falle der Experimente mit KNO_3 sowie H_2O_2 konnten keine Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Die Konzentrationsverläufe der Reaktanten (s. Anhang) entsprechen denen, der Dehydratisierung ohne Säurezusatz (s. Abb. 5-12).

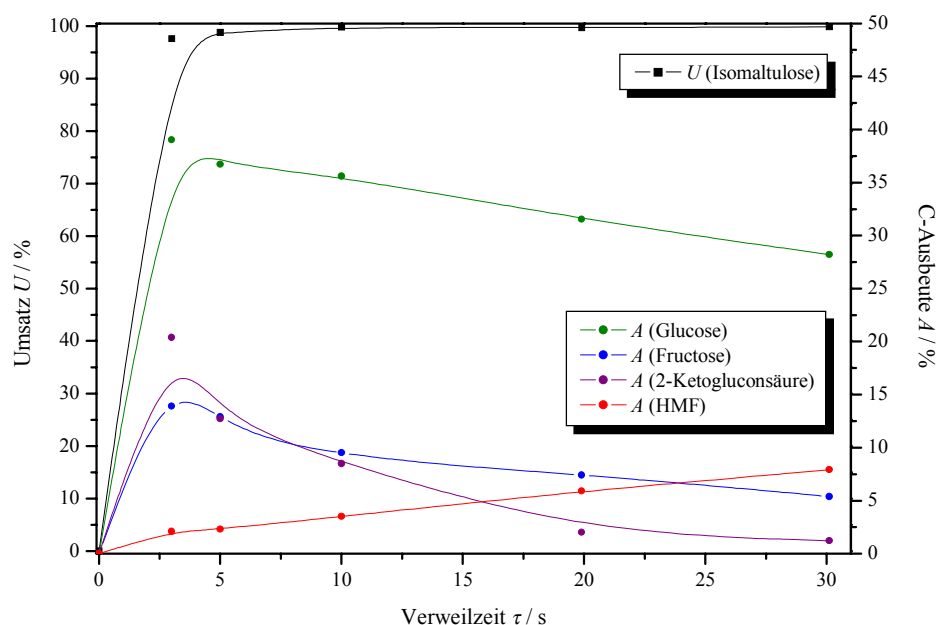


Abb. 5-14 Umsatz an Isomaltulose sowie C-Ausbeuten bezüglich Glucose, Fructose, 2-Ketogluconsäure und HMF als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa unter Zusatz einer äquimolaren Menge (25 mmol L^{-1}) Salpetersäure.

Oxidative Aktivität konnte dagegen bei Einsatz von Salpetersäure als Oxidationsmittel nachgewiesen werden. Wie in Abb. 5-14 dargestellt konnte nach 3 s Verweilzeit im Produktspektrum 2-Ketogluconsäure mit einer maximalen Kohlenstoffausbeute von 21 % (Selektivität: 21 %) nachgewiesen werden. Als weiteres Oxidationsprodukt wurde in geringer Ausbeute (< 1 %) Gluconsäure gefunden. Die Identifikation der Oxidationsprodukte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit Reinsubstanzen.

Auch unter oxidativen Bedingungen erweist sich das Monosaccharid Fructose wesentlich reaktiver als Glucose.

5.4 Isolierung von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung durch Reaktivextraktion

5.4.1 Extraktionsmittelscreening

In Hinblick auf das Extraktionsvermögen sowie die technische Anwendbarkeit wurden verschiedene Lösungsmittelsysteme zur Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung bei standardisierten Bedingungen (vgl. Kap. 4.2.1) untersucht.

5.4.1.1 Extraktion mit Lösungsmitteln ohne Reaktivkomponente

Zunächst wurde die Extraktion von D-Gluconsäure mit verschiedenen Extraktionsmitteln ohne zusätzliche Reaktivkomponente charakterisiert. Vorangegangene Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Essig- und Milchsäure zeigten, dass sich N,N-Dialkylamide als Extraktionsmittel besonders gut eignen und hohe Verteilungskoeffizienten bezüglich der Säureextraktion erreichbar sind.^[60] Unter deutlich höherer Wasseraufnahme (20...25 % (g g⁻¹)) ist weiterhin 1-Butanol als klassisches Extraktionsmittel zur Anreicherung von organischen Säuren geeignet. Daraus schließend wurden folgende Extraktionsmittel ausgewählt:

- N,N-Dibutylformamid (DBF),
- N,N-Dibutylacetamid (DBA) und
- 1-Butanol.

In Batchexperimenten wurde bei konstantem Phasenverhältnis $V_{o/w} = 1,0$ die Ausgangskonzentration $w_{0,wässr.}$ an D-Gluconsäure im Bereich von 1...12 % (g g⁻¹) variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-15 grafisch dargestellt.

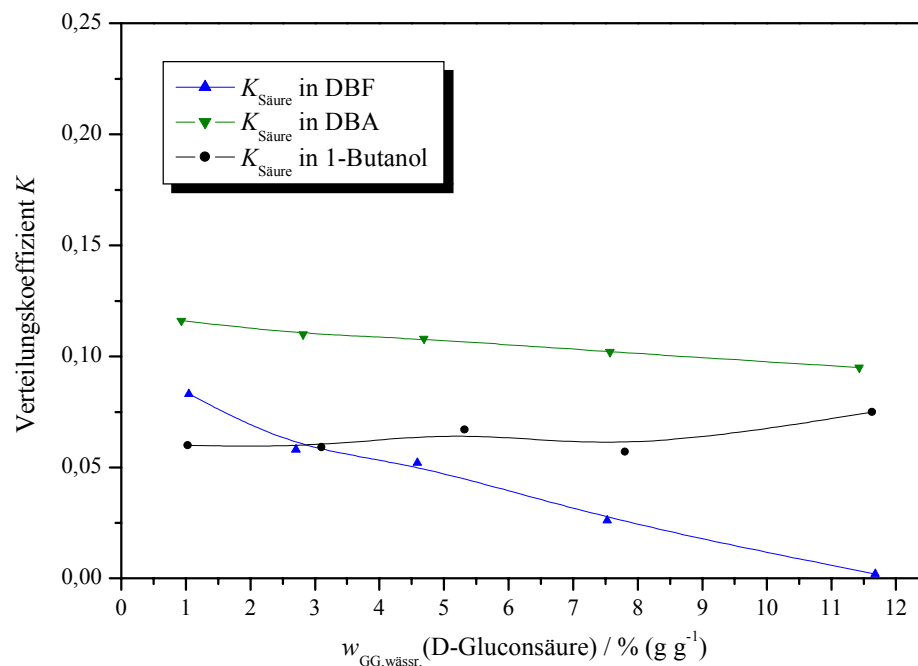


Abb. 5-15 Verteilungskoeffizient $K_{\text{Säure}}$ als Funktion der Säuregleichgewichtskonzentration $w_{\text{GG,wässr.}}$ bei der Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF, DBA sowie 1-Butanol; Temperatur 40 °C.

Bei der Extraktion von D-Gluconsäure mit DBF, DBA und 1-Butanol werden niedrige Verteilungskoeffizienten bis maximal 0,12 erreicht. Eine Anreicherung der Säure in der organischen Phase ist hiermit nicht möglich. Die drei verwendeten Extraktionsmittel eignen sich zwar zur Extraktion niedermolekularer organischer Säuren, wie Essig- oder Milchsäure ^[58], nicht aber zur Extraktion der wesentlich polareren und hydrophileren D-Gluconsäure. In Abb. 5-16 ist dieser Sachverhalt vergleichend dargestellt.

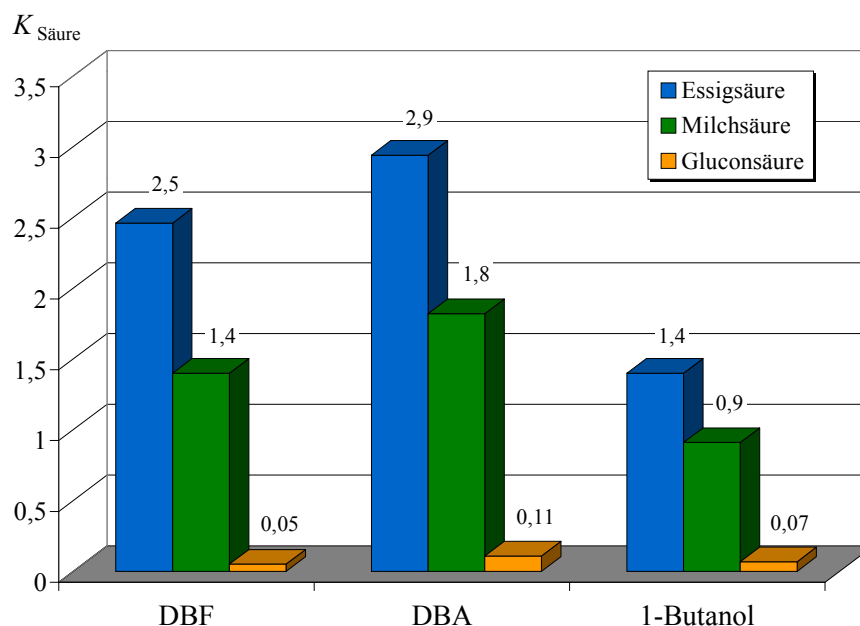


Abb. 5-16 Vergleich der Essig-, Milch- und Gluconsäureextraktion mit den Extraktionsmitteln DBF, DBA sowie 1-Butanol; Säureausgangskonzentration $w_{0,\text{wässr.}} = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

5.4.1.2 Extraktion mit Extraktionsmittelsystemen

Um die Verteilungskoeffizienten bezüglich der Säureextraktion zu erhöhen, wurden in weiteren Versuchen dem Lösungsmittel Tri-*n*-alkylamine als Reaktivkomponenten zugesetzt, welche chemische Wechselwirkungen mit der Carboxylgruppe der Säure eingehen können.

*Lösungsmittel/Tri-*n*-hexylamin-Systeme*

Zunächst wurde die Reaktivextraktion von D-Gluconsäure mit Hilfe synergistischer Extraktionsmittelsysteme bestehend aus Tri-*n*-hexylamin (THA) und einem aktiven Lösungsmittel untersucht. Aufgabe des letzteren ist es, den stark polaren Säure-Amin-Komplex in der organischen Phase zu solvatisieren. Als Lösungsmittelkomponente wurden DBF, DBA sowie 1-Butanol untersucht.

Die Verteilungskoeffizienten der D-Gluconsäure und die Selektivitäten bezüglich der Wassercoextraktion wurden unter Variation des molaren Amin/Säure-Verhältnisses v bei 40 °C bestimmt (s. Abb. 5-17 und Anhang). Die Ausgangskonzentration der

wässrigen D-Gluconsäurelösung betrug 5 % (g g⁻¹), das Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w} = 1,0$.

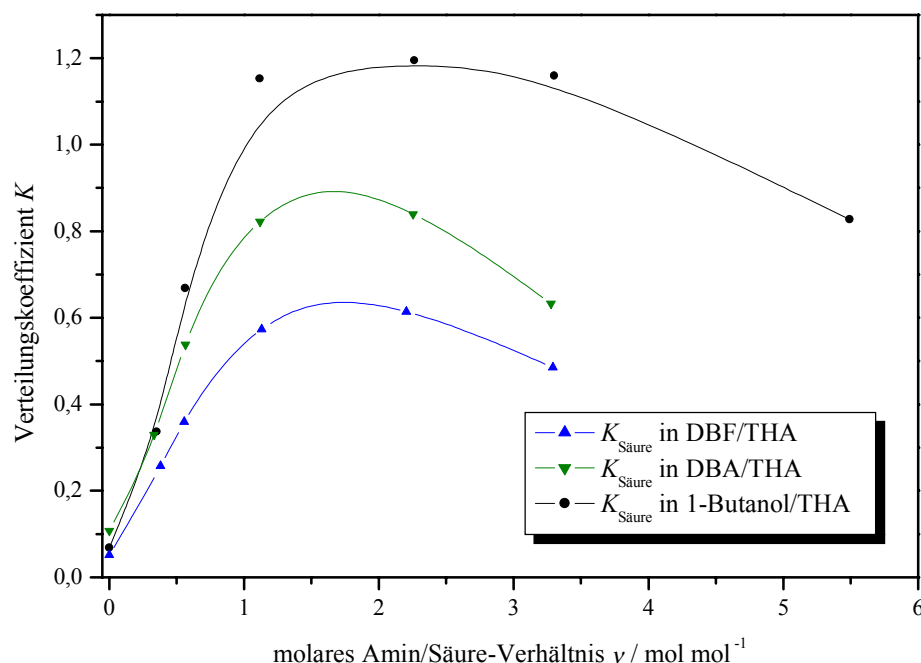


Abb. 5-17 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ von D-Gluconsäure in verschiedenen Extraktionsmittelsystemen mit THA bei Variation des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

Durch Einsatz des Tri-*n*-hexylamins als Reaktivkomponente kann die Verteilung der stark hydrophilen D-Gluconsäure zugunsten der organischen Lösungsmittelphase deutlich gesteigert werden. Die maximalen Verteilungskoeffizienten werden bei molaren Amin/Säure-Verhältnissen zwischen eins und zwei erreicht. Im System 1-Butanol/THA wird mit $K_{\text{Säure}} = 1,2$ die günstigste Säureverteilung erreicht.

Lösungsmittel/Tri-*n*-octylamin-Systeme

In analoger Weise wurde im Folgenden der Einfluss von Tri-*n*-octylamin (TOA) als aktive Komponente auf das Extraktionsgeschehen untersucht. Neben den drei bereits verwendeten Lösungsmitteln wurden auch Ethylacetat als Stellvertreter der Carbonsäureester sowie Methylisobutylketon (MIBK) aus der Klasse der Ketone eingesetzt. Mit letzteren beiden konnte allerdings so gut wie keine Extraktion von D-Gluconsäure erreicht werden ($K_{\text{Säure}} < 0,05$). Statt diese in die folgenden

vergleichenden Betrachtungen mit einzubeziehen wird auf Kap. 9.5.3 des Anhangs verwiesen. Unter Variation des molaren Amin/Säure-Verhältnisses v wurden die Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure bestimmt. Diese sind in Abb. 5-18 grafisch wiedergegeben.

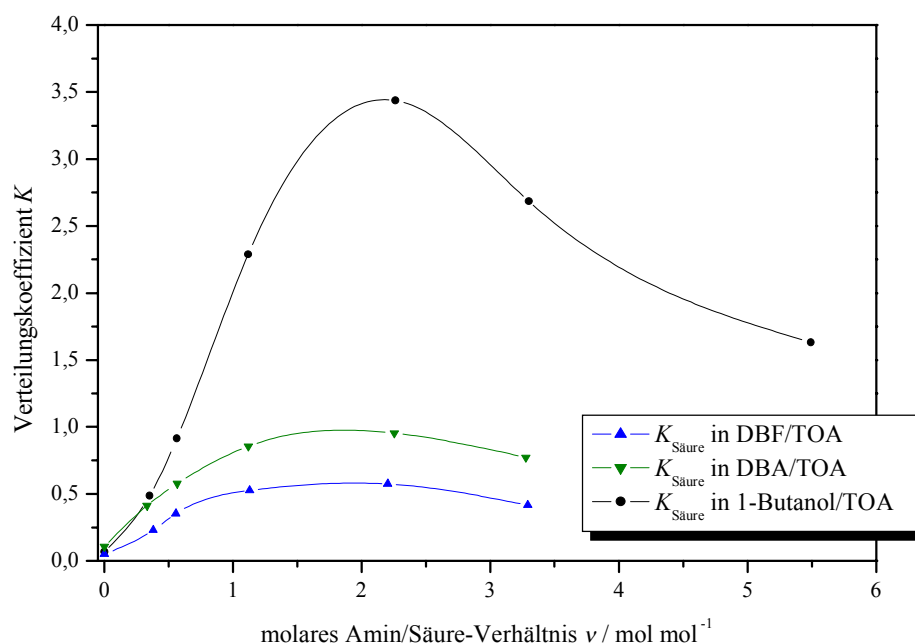


Abb. 5-18 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ von D-Gluconsäure in verschiedenen Extraktionsmittelsystemen mit TOA bei Variation des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

Tab. 5-4 Verteilungskoeffizienten und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ der Extraktionsmittelsysteme mit 1-Butanol; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹).

Extraktionsmittelsystem	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$
1-Butanol	0,07	0,25
1-Butanol/THA ($v = 2$)	1,2	5,1
1-Butanol/TOA ($v = 2$)	3,4	18,8

Im kombinierten Extraktionsmittelsystem bestehend aus Tri-*n*-octylamin und 1-Butanol werden die mit Abstand höchsten Verteilungskoeffizienten von 3,4 erreicht. Die maximale Synergie zwischen Reaktivkomponente und Lösungsmittel wird bei einem

molaren Amin/Säure-Verhältnis von zwei erreicht (s. Abb. 5-19). Dieses System extrahiert D-Gluconsäure um den Faktor 50 besser als reines 1-Butanol (vgl. Tab. 5-4). Die Selektivität bezüglich der Wasserecoextraktion $S_{\text{Säure/Wasser}}$ erreicht in diesem System ebenfalls maximale Werte von über 18 (vgl. Anhang).

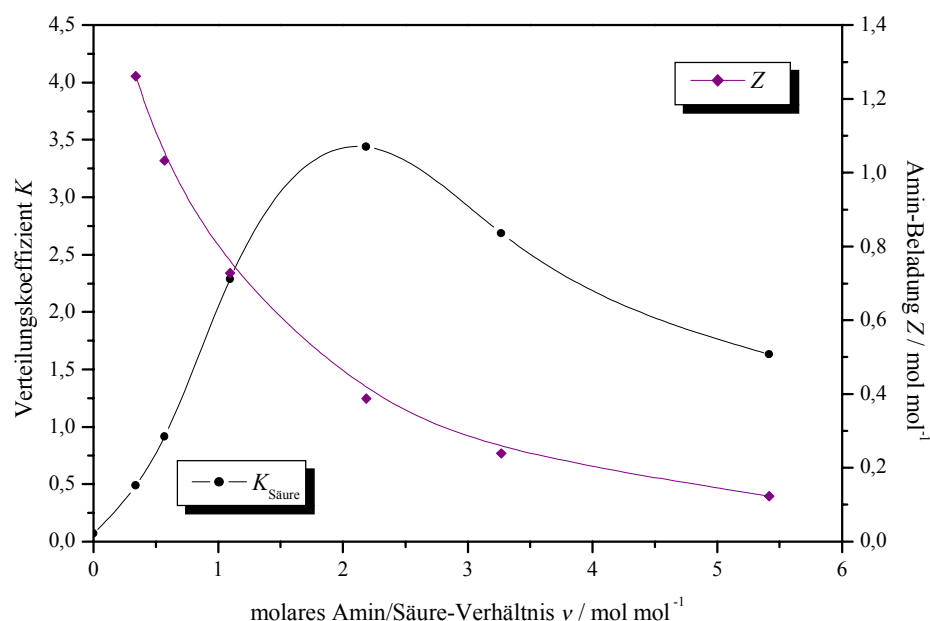


Abb. 5-19 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ von D-Gluconsäure und Amin-Beladung Z im besten Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹).

In Abb. 5-19 ist weiterhin die Amin-Beladung Z sowie das Amin/Alkohol-Massenverhältnis $M_{\text{Amin/Alkohol}}$ des Extraktionsmittels aufgetragen. Erstere gibt an, in wie weit das in der Extraktionsmittelpphase vorhandene Amin mit extrahierter D-Gluconsäure durchschnittlich komplexiert bzw. „beladen“ ist. Die Amin-Beladung Z ist folgendermaßen definiert:^[41, 73, 74]

$$Z = \frac{n_{\text{Säure}}^{\text{org.}}}{n_{\text{Amin}}^{\text{org.}}} \text{ / mol mol}^{-1} . \quad (5-4)$$

Bei optimaler Säureextraktion, die bei einem molaren Amin/Säureverhältnis von zwei erreicht wird, wird eine Amin-Beladung Z von 0,4 erreicht. Dies bedeutet, dass im Mittel ein D-Gluconsäuremolekül durchschnittlich mit zwei TOA-Molekülen komplexiert ist. Im Falle eines niedrigen Amin/Säure-Molverhältnisses v werden hohe

Amin-Beladungen Z von über 1,2 erreicht. Da in diesem Falle jedoch sehr wenig Amin im Extraktionsmittel enthalten ist, wird wenig Säure extrahiert und der Verteilungskoeffizient bleibt niedrig. Bei hohen v dagegen kehren sich die Verhältnisse um, obwohl relativ viel Amin in der organische Phase zugegen ist, wird jedoch auf Grund des geringen Lösungsmittelanteils und der damit verbundenen schlechten Solvatisierung der Säure-Amin-Komplexe nur eine geringe durchschnittliche Beladung des Amins von $Z = 0,1$ erreicht. Deshalb werden auch in diesem Grenzfall nur niedrige Verteilungskoeffizienten erzielt.

5.4.1.3 Extraktion mit Alkohol/Tri-*n*-octylamin-Systemen

Wie die oben dargestellten Ergebnisse zeigen, besitzt das Extraktionsmittelsystem bestehend aus 1-Butanol und TOA die beste Performance bezüglich der D-Gluconsäureextraktion. Im Folgenden wurde untersucht, ob die Extraktionsleistung nach Substitution des 1-Butanols durch andere *n*-Alkohole mit zunehmender Alkylkettenlänge noch weiter gesteigert werden kann. Auch im Hinblick auf die hohen gegenseitigen Löslichkeiten von 1-Butanol und Wasser wäre der Einsatz einer Alkoholkomponente mit einer größeren Mischungslücke im binären System Alkohol/Wasser wünschenswert.

In Tab. 5-5 sind die gegenseitigen Löslichkeiten des Alkohols in der wässrigen Phase als auch von Wasser in der organischen Phase angegeben. Diese wurden in den realen Extraktionssystemen bei 40 °C nach Einstellung des Phasengleichgewichtes ermittelt. Im Falle der kombinierten Extraktionsmittelsysteme betrug das Amin/Säure-Molverhältnis zwei.

Tab. 5-5 Gegenseitige Löslichkeiten des Alkohols in der wässrigen Phase sowie von Wasser in der organischen Phase nach Erreichen des Phasengleichgewichtes in realen Extraktionssystemen; die Ausgangskonzentration an D-Gluconsäure beträgt 5 % (g g⁻¹); Temperatur 40 °C.

Extraktionsmittelsystem	Wasser $w_{\text{org.}} / \% (\text{g g}^{-1})$	Alkohol $w_{\text{wässr.}} / \% (\text{g g}^{-1})$
1-Butanol	5,8	22,6
1-Butanol/TOA ($v = 2$)	5,6	17,1
1-Pentanol/TOA ($v = 2$)	1,8	10,6
1-Hexanol/TOA ($v = 2$)	0,3	6,8
1-Octanol/TOA ($v = 2$)	< 0,1	4,6

Die Variation des Alkohols als Lösungsmittelkomponente ist in Abb. 5-20 dargestellt. Mit zunehmender Alkylkettenlänge des Alkohols ist eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten zu beobachten. Die weniger polaren höheren Alkohole sind

schlechtere Lösungsmittel für den stark polaren Säure-Amin-Komplex, was zu einer Abnahme der Synergie aus Reaktivkomponente und Lösungsmittel führt.

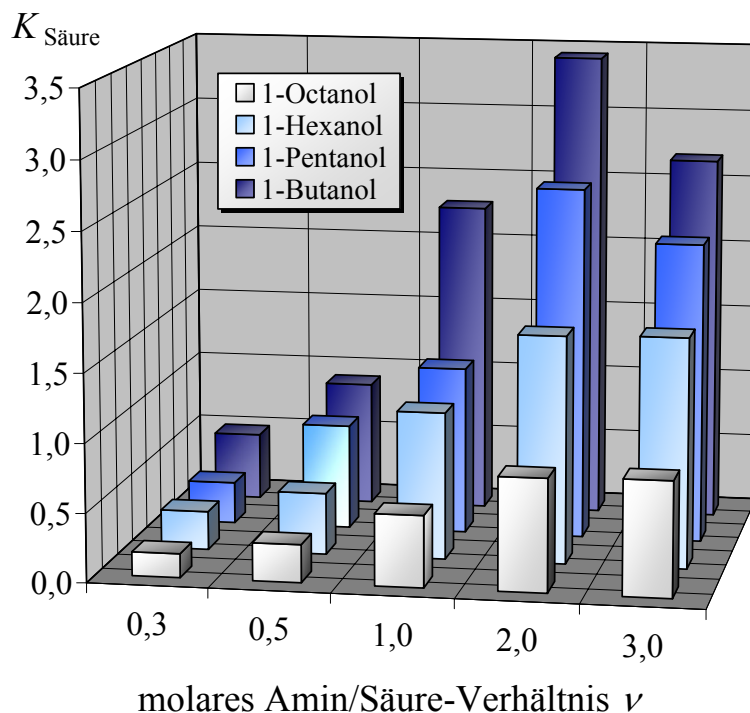


Abb. 5-20 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ nach Variation des Alkohols als Lösungsmittelkomponente im System mit Tri-*n*-octylamin und als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses ν ; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

Auf Grund der hohen Verteilungskoeffizienten unter Verwendung des relativ polaren 1-Butanols wurden im Folgenden weitere einfache C₄-Alkohole auf ihr Potenzial als Lösungsmittel zur Extraktion untersucht. Von den vier möglichen Isomeren weisen neben 1-Butanol nur 2-Butanol und *iso*-Butanol (2-Methyl-1-propanol) eine Mischungslücke zu Wasser auf; *tert*-Butanol und Wasser sind dagegen vollständig miteinander mischbar.

In Abb. 5-21 sind die Gleichgewichtsverteilungen bei der Extraktion von D-Gluconsäure mit Hilfe der kombinierten Extraktionsmittelsysteme 1-Butanol/TOA sowie *iso*-Butanol/TOA gegenübergestellt. 2-Butanol war als Lösungsmittel zur Extraktion nicht einsetzbar, da das Stoffsystem 2-Butanol/Wasser nach Zugabe von Tri-

n-octylamin sofort einphasig wurde. Im System 1-Butanol/TOA wird im Vergleich zu *iso*-Butanol/TOA eine günstigere Gleichgewichtsverteilung der D-Gluconsäure erreicht.

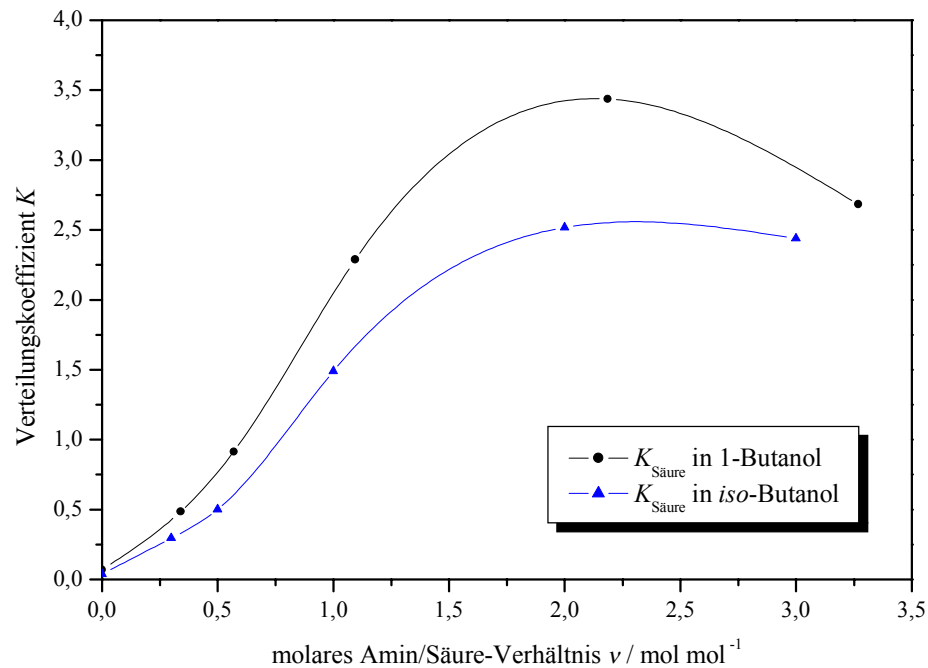


Abb. 5-21 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ von D-Gluconsäure in den Systemen 1-Butanol/TOA/Wasser und *iso*-Butanol/TOA/Wasser nach Variation des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

5.4.1.4 Variation des Amin Alkohol-Verhältnisses

Die Variation des Amin/Alkohol-Massenverhältnisses bei konstanter Aminmenge dient der Optimierung des synergistischen Effektes zwischen Tri-*n*-octylamin als Reaktivkomponente und 1-Butanol als Lösungsmittel. Die Ergebnisse (Abb. 5-22) zeigen eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten bei einer hohen Verdünnung durch 1-Butanol, da dies einer Extraktionsmittelzusammensetzung von reinem Alkohol entspricht. Im Bereich sehr niedriger Verdünnung, wenn sich die Zusammensetzung des Extraktionsmittels dem reinen Amin nähert, nimmt die Extraktionskapazität ebenfalls deutlich ab. In diesem Fall kann das Tri-*n*-octylamin die entstehenden polaren Säure-Amin-Komplexe wegen seiner niedrigen Polarität nicht ausreichend solvatisieren. Das optimale Amin/Alkohol-Massenverhältniss wird bei $M_{\text{Amin/Alkohol}} = 0,2$ erreicht.

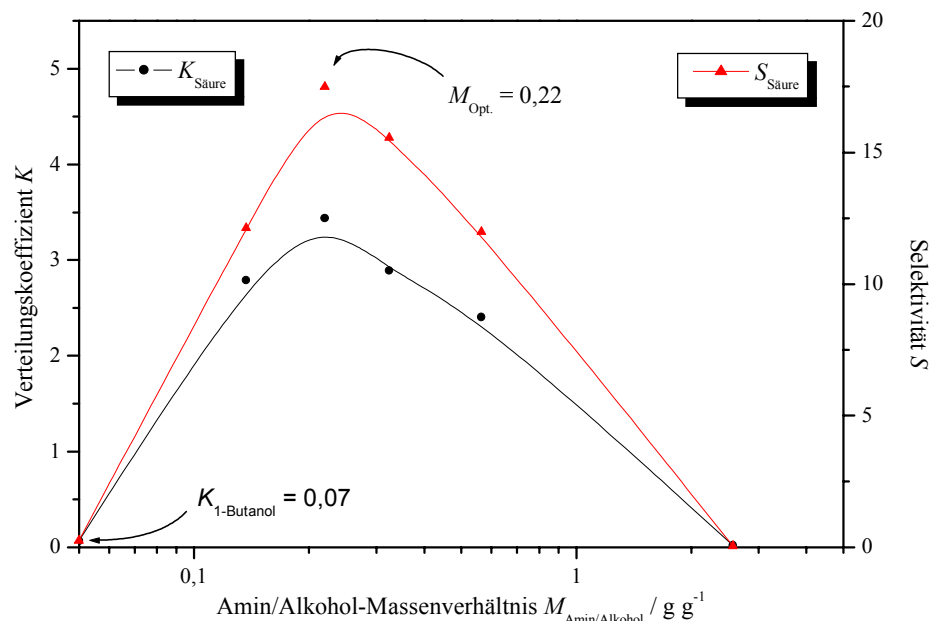


Abb. 5-22 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Alkohol-Massenverhältnisses $M_{\text{Amin/Alkohol}}$; Amin/Säure-Molverhältnisses $v = 2$, Säureausgangskonzentration 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

5.4.2 Extraktion mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Extraktion von D-Gluconsäure mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA in Hinblick auf seine technische Anwendbarkeit näher charakterisiert und optimiert. Hydroxycarbonsäuren wie D-Gluconsäure können bei der Extraktion mit Tri-*n*-alkylaminen, insbesondere mit Tri-*n*-octylamin, ein ungünstiges Koaleszenzverhalten aufweisen und Emulsionen bilden, die über Tage stabil sind (Tab. 3-1). Neben apparativen Maßnahmen, wie zum Beispiel dem Einsatz von Faserbettkoaleszenzabscheidern, können auch Temperaturerhöhung oder Elektrolytzusätze eine Beschleunigung der Phasenseparation bewirken. Der Einfluss dieser Parameter wurde deshalb eingehend untersucht.

Tab. 5-6 Primäre und sekundäre Koaleszenzzeiten in verschiedenen Extraktionsmittelsystemen als Funktion der Temperatur; Amin/Säure-Molverhältnisses $\nu = 2$, Säureausgangskonzentration 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$.

Reaktivkomponente	prim. Koaleszenzzeit / min			sek. Koaleszenzzeit / min		
	DBF	DBA	1-Butanol	DBF	DBA	1-Butanol
ohne	0,6	1,0	0,3	30	15	1,5
THA	0,3	0,8	0,3	0,5	2,0	0,5
TOA	10	30	400	180	240	720

Zur Entwicklung eines Gesamtverfahrenskonzeptes ist außerdem der Einfluss nicht umgesetzten Eduktes, also Zucker, auf das Verteilungsgleichgewicht der Kohlenhydratcarbonsäure bei der Extraktion zu bestimmen. Abschließend wurden Möglichkeiten zur Reextraktion der D-Gluconsäure aus der organischen Phase untersucht.

5.4.2.1 Koaleszenz am Faserbett

In der Technik wäre der Einsatz von Faserbettkoaleszenzabscheidern zu Beschleunigung der Phasentrennung die optimale Lösung. Um dies zu untersuchen wurde eine noch emulgierte Mischung bestehend aus 5 %-iger wässriger D-Gluconsäure und dem Extraktionsmittel 1-Butanol/Tri-*n*-octylamin (Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, molares Modifier/Säure-Verhältnis $\nu = 2,0$) durch eine mit Glasfasern und eine mit Stahlwolle gefüllten Säule geleitet. Mit Hilfe der Stahlwolle-Packung konnte eine sehr schnelle Phasenkoaleszenz nach kurzer Einlauflänge erreicht werden; die Packung aus Glasfasern zeigte dagegen nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Phasenseparation.

5.4.2.2 Temperatureffekte

Das System Gluconsäure/Wasser/1-Butanol/TOA zeigt hinsichtlich der Temperatur ein ambivalentes Verhalten. Der Verteilungskoeffizient der D-Gluconsäure wird durch eine

Temperaturvariation im Bereich von 25 bis 60 °C nur gering beeinflusst und liegt im Bereich von 2,7 bis 3,5. Das Phasenkoaleszenzverhalten des untersuchten Systems reagiert dagegen deutlich sensibler auf Temperaturerhöhung (Abb. 5-23). Bei einer Temperatur von 60 °C kann eine technisch relevante Beschleunigung der Phasentrennung erreicht werden. Die primäre Phasenkoaleszenz erfolgt bei dieser Temperatur bereits nach wenigen Sekunden.

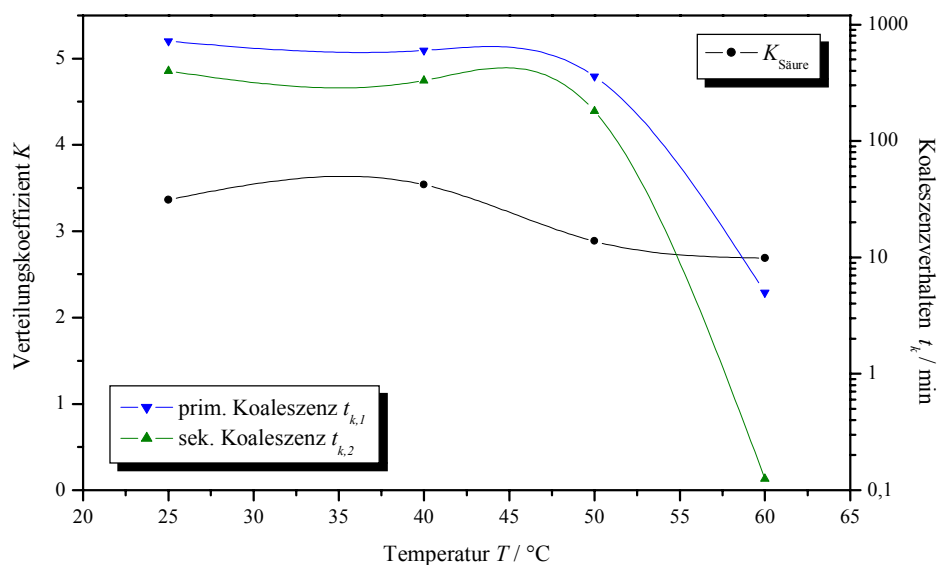


Abb. 5-23 Primäre und sekundäre Koaleszenzzeiten als Funktion der Temperatur; Amin/Säure-Molverhältnisse $\nu = 2$, Konzentration der Säureausgangslösung 5 % (g g⁻¹), Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w} = 1$.

5.4.2.3 Elektrolyteinfluss

Zusatz von Natriumsulfat

Zunächst wurde der Einfluss eines Natriumsulfatzusatzes auf die Extraktion von D-Gluconsäure mit Tri-*n*-octylamin/1-Butanol im Konzentrationsbereich von 10 bis 10 000 ppm (g g⁻¹) untersucht (vgl. Abb. 5-24). Es zeigt sich, dass Natriumsulfatzusätze bis 100 ppm (g g⁻¹) keinen Einfluss auf das Extraktions- und Phasenkoaleszenzverhalten nehmen. Erst ab einer Elektrolytkonzentration von mehr als 500 ppm (g g⁻¹) wird die Phasenseparation signifikant beschleunigt und der Verteilungskoeffizient der D-Gluconsäure verringert. Der optimale Arbeitsbereich liegt bei einer

Natriumsulfatkonzentration von 500 ppm (g g^{-1}) und stellt somit einen Kompromiss aus schneller Phasentrennung bei vertretbarer Abnahme des Verteilungskoeffizienten dar, wodurch sich diese Elektrolytkonzentration als technisch relevant erweist. Die primäre Phasenkoaleszenzzeit bis zur Ausbildung der Phasengrenze beträgt hier 30 s, die sekundäre Phasenkoaleszenz bis zur Klärung beider Phasen fünf Minuten und der Verteilungskoeffizient bezüglich D-Gluconsäure 2,7.

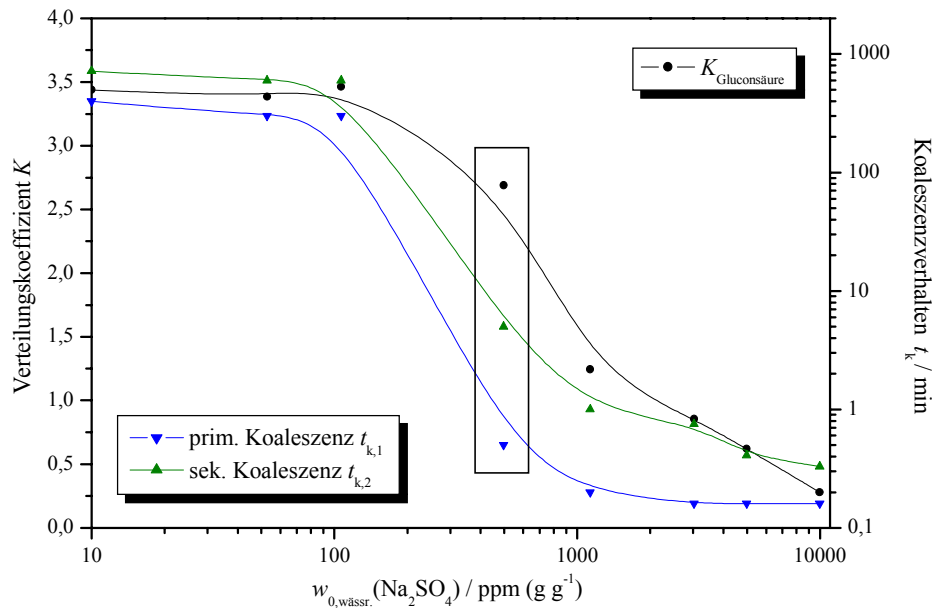


Abb. 5-24 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$, primäre und sekundäre Koaleszenzzeiten als Funktion der Natriumsulfatkonzentration in der wässrigen Phase zu Anfang; Amin/Säure-Molverhältnisse $\nu = 2$, Säureausgangskonzentration $5\% (\text{g g}^{-1})$, Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Rahmen kennzeichnet den optimalen Arbeitsbereich.

Zusatz von Schwefelsäure

In einem analogen Experiment wurde untersucht, ob sich die Phasenkoaleszenz auch durch Zusatz von Schwefelsäure beschleunigen lässt. Im untersuchten Konzentrationsbereich von 100 ppm bis 10 000 ppm bewirkt zugesetzte Schwefelsäure, wie in Abb. 5-25 dargestellt, keine Beschleunigung der Phasenseparation. Außerdem werden die Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Gluconsäureextraktion deutlich geringer beeinflusst als im Falle des Natriumsulfatzusatzes.

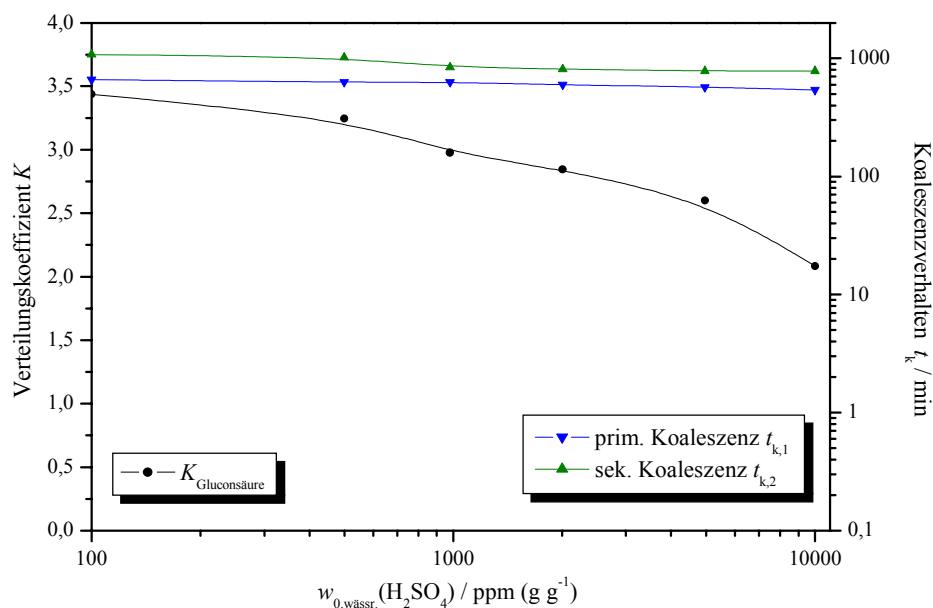


Abb. 5-25 Verteilungskoeffizienten K_{Saeure} , primäre und sekundäre Koaleszenzzeiten als Funktion der Schwefelsäurekonzentration in der wässrigen Phase zu Anfang; Amin/Säure-Molverhältnisse $\nu = 2$, Ausgangskonzentration der D-Gluconsäurelösung 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

Vergleich der sulfathaltigen Elektrolytzusätze

Die Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Gluconsäureextraktion unter Zusatz von Natriumsulfat bzw. Schwefelsäure sind in Abb. 5-26 als Funktion der Sulfatkonzentration vergleichend aufgetragen. Hierdurch wird nochmals verdeutlicht, dass die Extraktion der D-Gluconsäure durch Zusatz von Natriumsulfat - im Gegensatz zu Schwefelsäure - drastisch reduziert wird. Die zusätzlich eingezeichnete Gerade repräsentiert das molare Amin/Sulfat-Verhältnis. Dieses beträgt bei einer Sulfatkonzentration von 10 000 ppm immerhin noch fünf, d. h. dass selbst bei quantitativer Extraktion des Sulfats als Trialkylammoniumsulfat immer noch 80 % der ursprünglichen Aminmenge zur Extraktion der D-Gluconsäure zur Verfügung stehen. Hierbei wird von der Bildung der (1,1)-Komplexe ausgegangen, welche durch protische Lösungsmittel wie 1-Butanol stabilisiert werden.

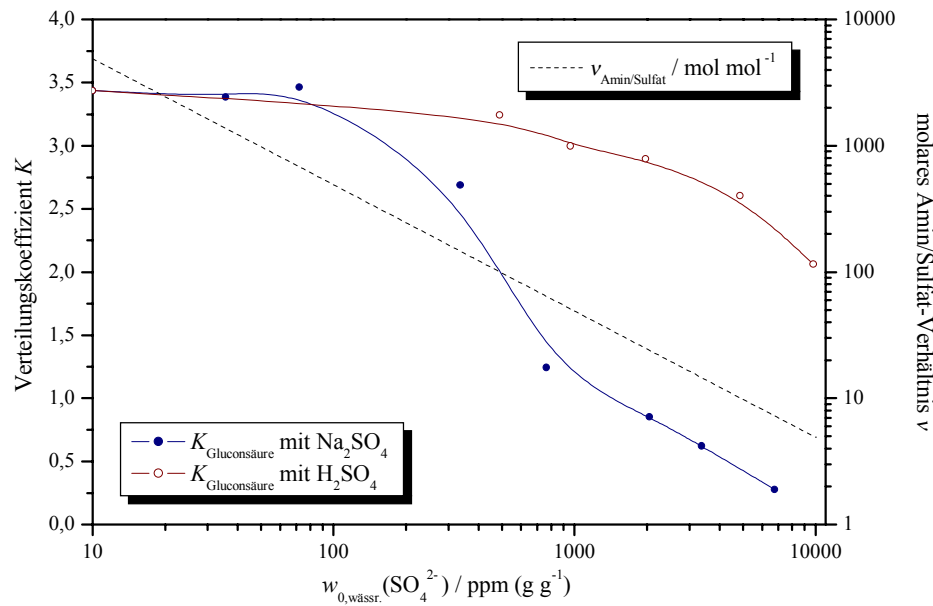


Abb. 5-26 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und molares Amin/Sulfat-Verhältnis $v_{\text{Amin/Sulfat}}$ als Funktion der Sulfat-Anfangskonzentration in der wässrigen Phase nach Zusatz von Natriumsulfat bzw. Schwefelsäure; Amin/Säure-Molverhältnisses $v = 2$, Ausgangskonzentration der D-Gluconsäurelösung 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

Die Coextraktion des Sulfates wurde in beiden Experimenten chromatographisch verfolgt. Sie erfolgte in allen Fällen nahezu quantitativ, da in den wässrigen Phasen keine Sulfationen mehr nachgewiesen werden konnten. Wie zu erwarten war und wie AAS-Untersuchungen bestätigten, werden dagegen keine Natriumionen durch den flüssigen Anionenaustauscher TOA extrahiert; diese verbleiben vollständig in der wässrigen Phase.

Im Gegensatz zum Schwefelsäurezusatz kann die wesentlich ausgeprägtere Abnahme der D-Gluconsäureextraktion im Falle des Natriumsulfatzusatzes nicht allein durch die Coextraktion der Sulfationen begründet werden. Als Ursache hierfür müssen vielmehr die Änderung physikalisch-chemischer Lösungsmittelparameter sowie Konkurrenzeffekte bei der Anwesenheit von Natriumionen durch Zugabe von Natriumsulfat in Betracht gezogen werden.

In einem weiteren Experiment wurde die Extraktion von Natriumsulfat sowie von Schwefelsäure jeweils als Einzelsubstanzen ohne D-Gluconsäure untersucht. Die Ausgangskonzentrationen ihrer wässrigen Lösungen betrugen 5 % (g g^{-1}), ansonsten

herrschten gleiche Bedingungen wie in den obigen Versuchsreihen. Im Falle des Natriumsulfats wurde keine Extraktion des Sulfates beobachtet; im Falle der Schwefelsäure betrug der Verteilungskoeffizient $K_{\text{Schwefelsäure}} = 24$. Diese Ergebnisse belegen, dass das Sulfat nur in Gegenwart von H^+ -Ionen extrahiert werden kann.

Weitere Untersuchungen

Untersuchungen der Extraktion von D-Gluconsäure nach Zusatz von Natriumchlorid bzw. Salzsäure dienten der Verifizierung. Eine detaillierte Darstellung der analogen Ergebnisse für HCl- und NaCl-Zusatz befindet sich in Kap. 9.5.2. In Abb. 5-27 ist vergleichend der Einfluss eines Natriumchlorid- sowie der eines Natriumsulfatzusatzes auf die Extraktion von D-Gluconsäure dargestellt. Aufgetragen sind die Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure als Funktion der Ausgangsionenstärke $I_{0,\text{wässr.}}$ des Elektrolyts in der wässrigen Phase. Durch den Zusatz des Elektrolyten wird in beiden Fällen eine starke Reduzierung der Gluconsäureextraktion bewirkt.

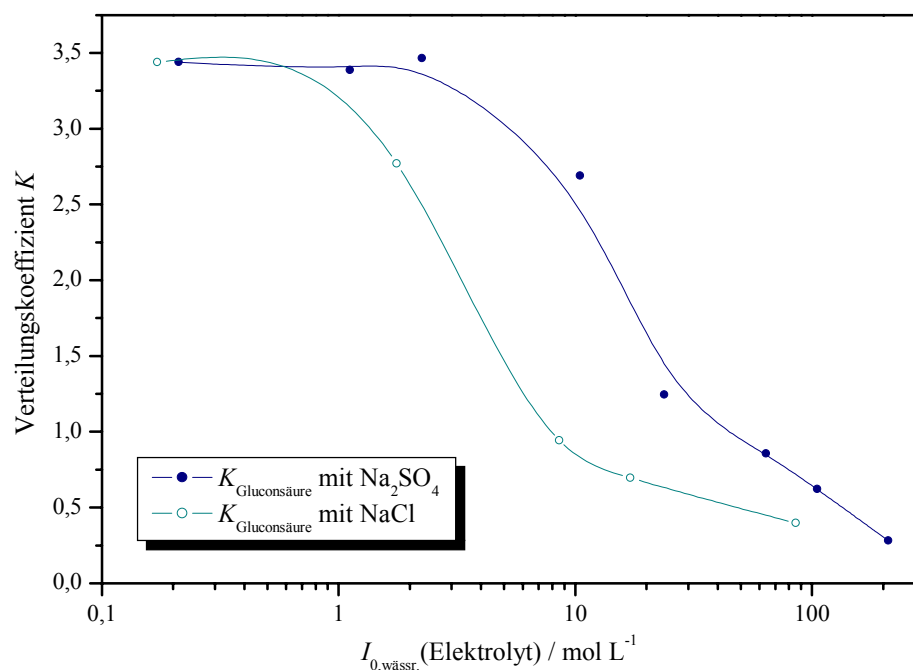


Abb. 5-27 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ als Funktion der Anfangsionenstärke in der wässrigen Phase $I_{0,\text{wässr.}}$ nach Zusatz von Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat; Amin/Säure-Molverhältnisses $v = 2$, Ausgangskonzentration der D-Gluconsäurelösung 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

5.4.2.4 Einfluss von Glucosezusätzen

In industriellen Syntheseprozessen wie Fermentierung oder heterogenkatalysierte Partialoxidationen ist es notwendig, Kohlenhydratcarbonsäuren in Gegenwart nicht umgesetzter Kohlenhydrate zu extrahieren. Hierzu wurde die Extraktion der Modells substanz D-Gluconsäure mit dem optimierten Extraktionsmittelsystem Tri-*n*-octylamin/1-Butanol in Gegenwart variabler D-Glucosezusätze von 0 bis 5 % (g g⁻¹) durchgeführt.

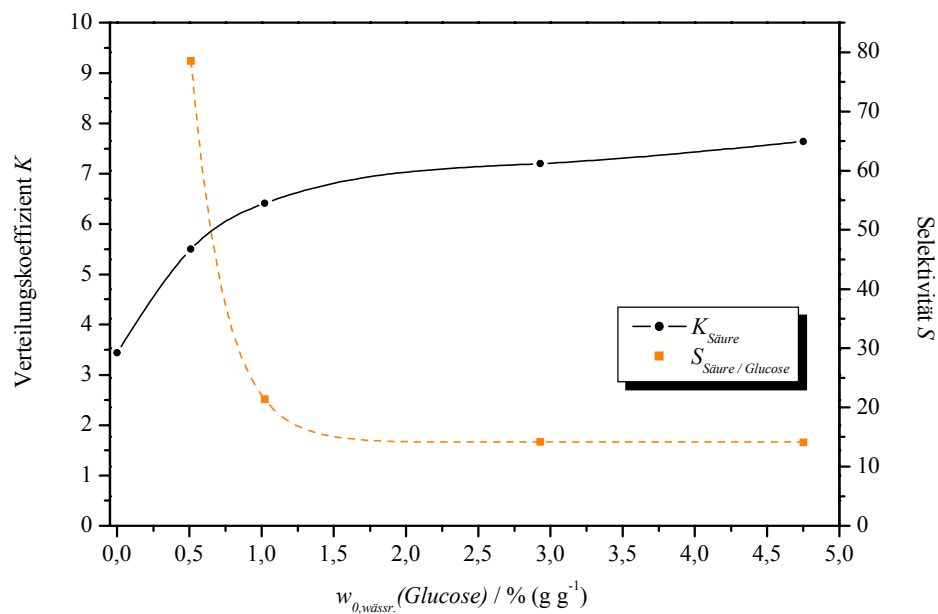


Abb. 5-28 Verteilungskoeffizienten $K_{Säure}$ und Selektivität (Trennfaktor) $S_{Säure/Glucose}$ als Funktion der Glucosekonzentration in der wässrigen Phase zu Anfang $w_{0,wässr.}(Glucose) / \% (g\ g^{-1})$; Amin/Säure-Molverhältnis $\nu = 2$, Säureausgangskonzentration 5 % (g g⁻¹), Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w} = 1$, Temperatur 40 °C.

Wie in Abb. 5-28 dargestellt steigt der Verteilungskoeffizient bezüglich D-Gluconsäure mit zunehmender Konzentration an D-Glucose in der wässrigen Phase an und erreicht bei einer Glucose-Konzentration von 5 % (g g⁻¹) einen Wert von größer 7. Die Verteilungskoeffizienten der Coextraktion von D-Glucose $K_{Glucose}$ liegen im gesamten Bereich unter 0,6 und sind damit um mehr als eine Größenordnung niedriger als die der Säure (s. Anhang). Hieraus resultieren Selektivitäten der Säureextraktion bezogen auf die Kohlenhydrate von größer 14.

Da in Fermentationslösungen neben nicht umgesetzten Edukt auch Elektrolyte enthalten sind, wurde der Einfluss eines Natriumsulfatzusatzes auf die D-Gluconsäureextraktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von D-Glucose untersucht (s. Anhang). In Analogie zu Kap. 5.4.2.3 wird auch hier die Abnahme der Säureverteilung mit steigender Elektrolytkonzentration beobachtet. Der optimale Arbeitsbereich liegt auch hier in diesem Falle bei einer Konzentration an Natriumsulfat von ca. 500 ppm.

5.4.2.5 Direkte Säureextraktion aus Natrium-D-gluconat

Im diesem Experiment wurde die direkte Extraktion von D-Gluconsäure aus Natrium-D-gluconat mit Hilfe des Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA untersucht. Hierzu wurde eine Natriumgluconatlösung mit dem Extraktionsmittel versetzt und dispergiert. Durch langsame Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wird in situ freie D-Gluconsäure gebildet, welche in die organische Phase extrahiert werden soll. In einer Serie von Extraktionsexperimenten wurde der Neutralisationsgrad von 0...100 % variiert. Die Lösungen wurden so angesetzt, dass das Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w}$ immer eins und der Anteil an Gluconat bezogen auf die gesamte Wassermenge immer 5 % betrug.

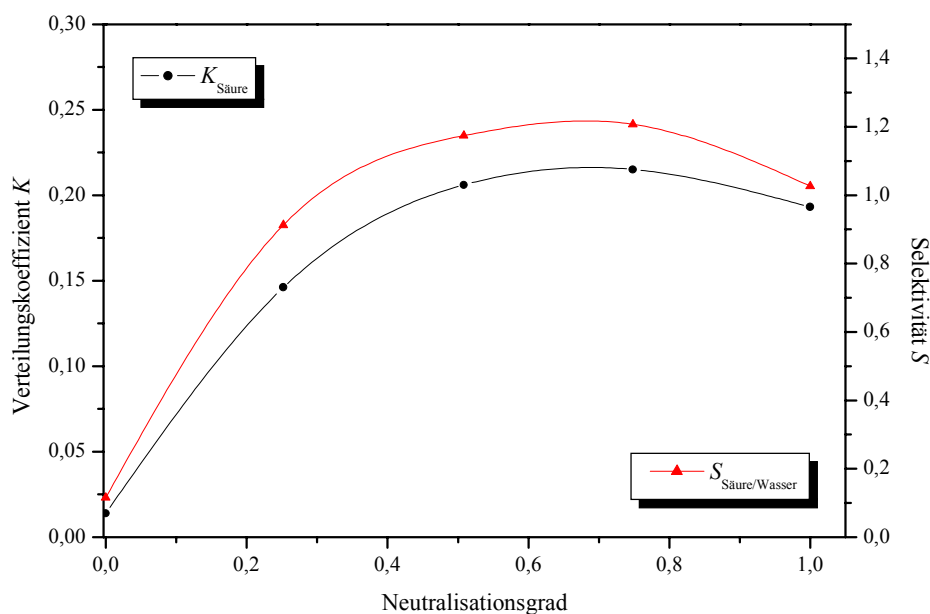


Abb. 5-29 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivität $S_{\text{Säure}}$ als Funktion des Neutralisationsgrades; Amin/Gluconat-Molverhältnis $v = 2$, Ausgangskonzentration der Natriumgluconatlösung 5 % (g g⁻¹), Anfangsphasenverhältnis $V_{o/w} = 1$, Temperatur 40 °C.

Die erreichten Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure betragen, wie in Abb. 5-29 dargestellt, weniger als 0,25. Eine Anreicherung der D-Gluconsäure in der organischen Phase ist demnach selbst bei äquivalenter Neutralisation nicht möglich. Die Koaleszenz der Phasen verlief wie im Falle des Natriumsulfatzusatzes ausgesprochen schnell. Die primäre Phasenkoaleszenzzeit $t_{k,1}$ lag bei ca. 10 s, die sekundäre bei ca. 30 s.

5.4.2.6 Reextraktion aus der organischen Phase

Ein verfahrenstechnisch aufwendiger Schritt bei der Aufarbeitung des Extraktes stellt die Abtrennung des Tri-*n*-octylamins von der extrahierten D-Gluconsäure dar. Durch den hohen Siedepunkt des Tri-*n*-octylamins (Sdp. 366 °C) sowie der Temperaturempfindlichkeit der D-Gluconsäure ist eine Trennung auf destillativem Wege nur via Hochvakuumrektifikation erreichbar.

Eine ökonomische Alternative stellt hier die Reextraktion der D-Gluconsäure aus dem organischen Extrakt in eine konzentrierte wässrige Phase dar. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Methoden näher untersucht:

Reextraktion mit Laugen

D-Gluconsäure kann, wie Untersuchungen erbrachten, durch Natronlauge nahezu quantitativ aus der organischen Phase reextrahiert werden. Auf Grund der Neutralisation wird eine konzentrierte, wässrige Lösung von Natrium-D-gluconat erhalten.

Reextraktion mit neutralen Elektrolyten

Wie in Kapitel 5.4.2.3 beschrieben, werden die Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Gluconsäure in Gegenwart zugesetzter Neutralsalze drastisch herabgesetzt. Im Folgenden wurde untersucht, ob dieser Effekt auch für die Reextraktion von D-Gluconsäure aus einer organischen Phase in eine wässrige Salzlösung nutzbar ist.

Eine typische organische Extraktphase, die 3,2 % (g g^{-1}) D-Gluconsäure in 1-Butanol/TOA (Amin/Alkohol-Massenverhältniss $M_{\text{Amin/Alkohol}} = 0,2 / \text{g g}^{-1}$) gelöst enthält,

wurde bei 40 °C mit wässriger Natriumsulfatlösung reextrahiert. Die Ausgangskonzentration des Natriumsulfates in der wässrigen Phase wurde zwischen 500 und 10 000 ppm variiert. Da die D-Gluconsäure in der wässrigen Phase aufkonzentriert werden sollte, betrug das Anfangsphasenverhältnis in diesem Falle $V_{o/w} = 2$.

In Abb. 5-30 wurde als Ergebnis die prozentuale Verteilung der im System vorhandenen D-Gluconsäure auf beide Phasen als Extraktions- bzw. Verteilungsgrad dargestellt:

$$E_{i,wässr.} = \frac{m_{i,wässr.}}{m_{i,org.} + m_{i,wässr.}} \quad \text{und} \quad E_{i,org.} = \frac{m_{i,org.}}{m_{i,org.} + m_{i,wässr.}}. \quad (5-5)$$

Wie daraus ersichtlich wird gelingt die Reextraktion durch die wässrige Neutralsalzlösung. Allerdings wird bei einer Natriumsulfatkonzentration von 10 00 ppm noch keine ausreichende Rückgewinnung der D-Gluconsäure erreicht. In diesem Falle werden 39 % der D-Gluconsäure in die wässrige Phase überführt; 61 % verbleiben weiterhin in der organischen Phase.

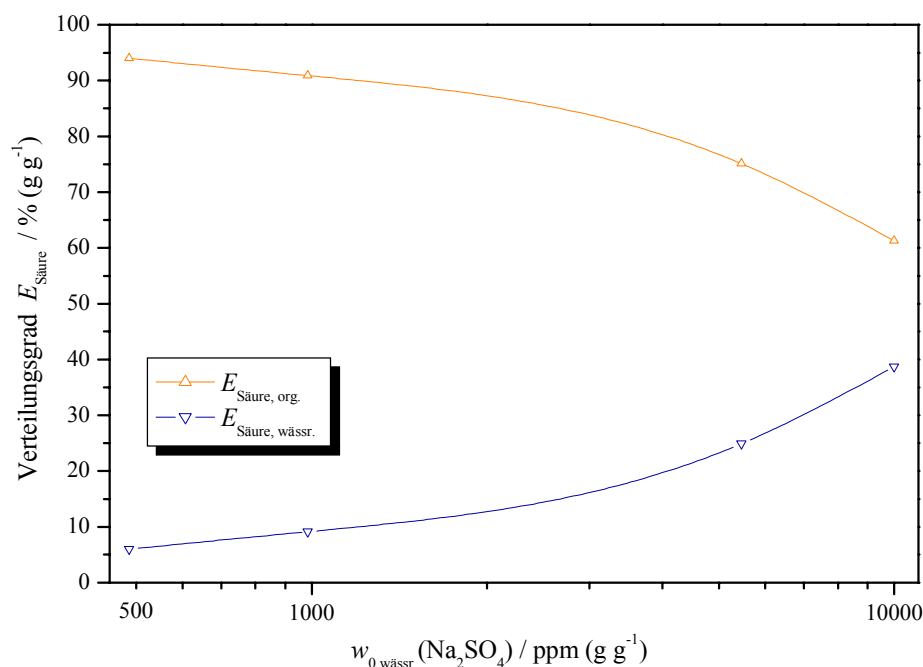


Abb. 5-30 Abreicherung der organischen und Anreicherung der wässrigen Phase bei der Reextraktion von D-Gluconsäure mit Natriumsulfatlösung; aufgetragen ist der Verteilungsgrad E bezüglich D-Gluconsäure als Funktion der Natriumsulfat- ausgangskonzentration.

5.4.3 Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten im Extraktionsmittelsystem 1-Hexanol/TOA

Auf Grund des schlechten Koaleszenzverhaltens sowie der hohen gegenseitigen Löslichkeiten von 1-Butanol und Wasser, konnten selbst nach gegenseitiger Sättigung keine instationären Messungen mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA durchgeführt werden. Im Falle der Rührzellenexperimente kam es zur Emulsionsbildung; im Falle der Einzeltopfenextraktion zur Auflösung der Tropfen. Auf Grund dessen wurde zur Durchführung der kinetischen Untersuchungen auf das Extraktionsmittelsystem 1-Hexanol/TOA ausgewichen.

5.4.3.1 Allgemeine Aspekte

Grundlegende Voraussetzung zur Untersuchung des Stoffüberganges bei der Reaktivextraktion ist die Kenntnis über Lage des Reaktionsortes. Dieser kann entweder an der Phasengrenze oder im Bulk einer Phase liegen. Die experimentelle Bestimmung des Reaktionsortes kann wie in Kap. 3.3.2.2 beschrieben erfolgen. Aus zahlreichen Arbeiten zur Extraktion von Carbon- sowie von Hydroxycarbonsäuren mit Tri-*n*-octylamin in Alkoholen (als aktive Lösungsmittel) ist bekannt, dass der Reaktionsort in den allermeisten Fällen an der Phasengrenze liegt.^[41, 166] Den folgenden kinetischen Untersuchungen wurde diese Annahme ebenfalls zugrunde gelegt.

Im Falle einer Reaktion an der Phasengrenze, sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

Bei einem **transportlimitierten** Prozess läuft die Reaktion an der Phasengrenze wesentlich schneller ab als der langsamste Transportprozess von Reaktionsteilnehmern von und zur Phasengrenze. Nach dem Massenwirkungsgesetz stehen bei spontaner Reaktion an der Phasengrenze die Reaktantenkonzentrationen annähernd im chemischen Gleichgewicht zueinander. In diesem Falle können „overall“-Koeffizienten, die sowohl den diffusiven Stofftransport als auch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion beinhalten, analog dem Zweifilm-Modell, beschrieben werden.^[41, 45, 166, 167]

In Falle der **Reaktionslimitierung** ist der An- und Abtransport der Reaktionsteilnehmer wesentlich schneller als die chemische Reaktion. In Folge dessen herrscht an der Phasengrenze Ungleichgewicht und die Differenz zwischen Grenzflächen- und Bulkkonzentrationen sind vernachlässigbar gering.

Zur Klärung, welcher der beiden Schritte bei der Extraktion von D-Gluconsäure geschwindigkeitsbestimmend ist, wurde im Folgenden die Extraktionsrate unter Variation der Strömungsverhältnisse untersucht.

5.4.3.2 Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

Die Durchführung der instationären Rührzellenexperimente erfolgte wie in Kap. 4.2.2 beschrieben. Als Extraktionsmittel werden 120 g 1-Hexanol/TOA-Gemisch ($M_{\text{Amin/Alkohol}} = 0,2 / \text{g g}^{-1}$) verwendet. Nach Vorsättigung mit 108 g Wasser werden 12 g 50 %-ige (g g^{-1}) D-Gluconsäurelösung in die wässrige Phase injiziert, so dass die Säurekonzentration bezogen auf die Gesamtausgangsmasse der wässrigen Phase 5 % (g g^{-1}) und das Amin/Säure-Molverhältnis $v = 2$ beträgt. Die Extraktionstemperatur betrug 40 °C. Bei drei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten von 40, 80 und 120 min^{-1} wurde der Verlauf der Extraktion über einen Zeitbereich von 0,2 bis 420 min verfolgt.

In Abb. 5-31 ist der Massenanteil bezüglich D-Gluconsäure in der wässrigen Phase als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Extraktion der D-Gluconsäure erfolgt umso schneller, je höher die Rührgeschwindigkeit ist. Das Phasengleichgewicht mit einer Säureverteilung von $K_{\text{Säure}} = 1,7$ wird innerhalb des beobachteten Zeitintervalls nur im Falle der höchsten Rührergeschwindigkeit erreicht.

Aus der Auftragung des Anfangsstoffstromes J_0 gegen die Rührerdrehzahl f können Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktivextraktion gewonnen werden. Wie in Abb. 5-32 dargestellt, ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Anfangsstoffstrom und der Drehzahl der Rührzelle zu erkennen. Hieraus wird, wie in Kap. 3.3.2.2 erläutert, auf eine Stofftransportlimitierung durch Diffusion geschlossen. Basierend auf dieser Erkenntnis wird für die folgende Bestimmung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten ein dem Zweifilmmodell analoger Ansatz gewählt.

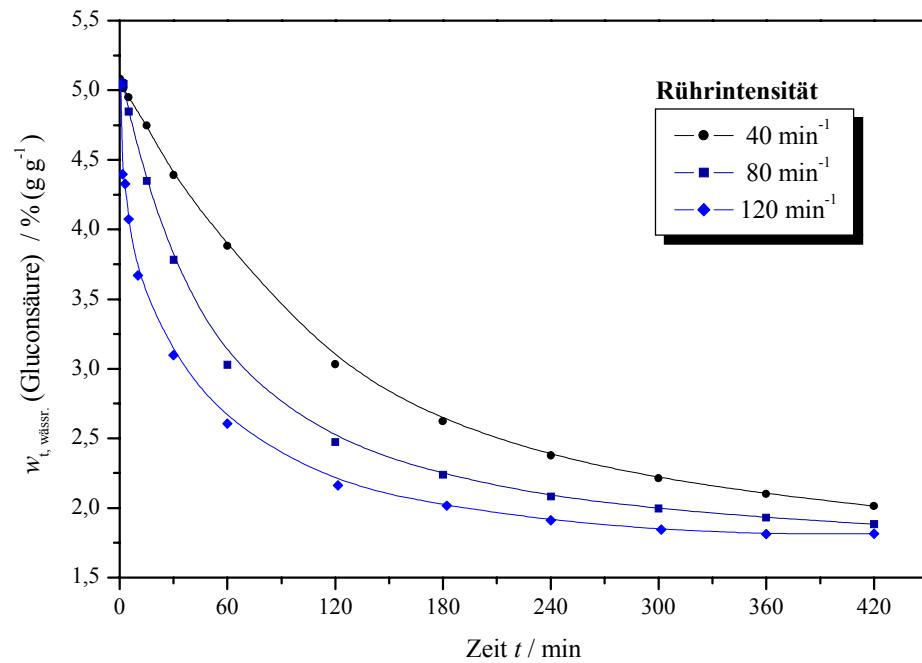


Abb. 5-31 Zeitliche Verlauf der Gluconsäureextraktion bei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten; aufgetragen ist der Massenanteil der Säure in der wässrigen Phase $w_{t, \text{wässr.}} / \% (g g^{-1})$.

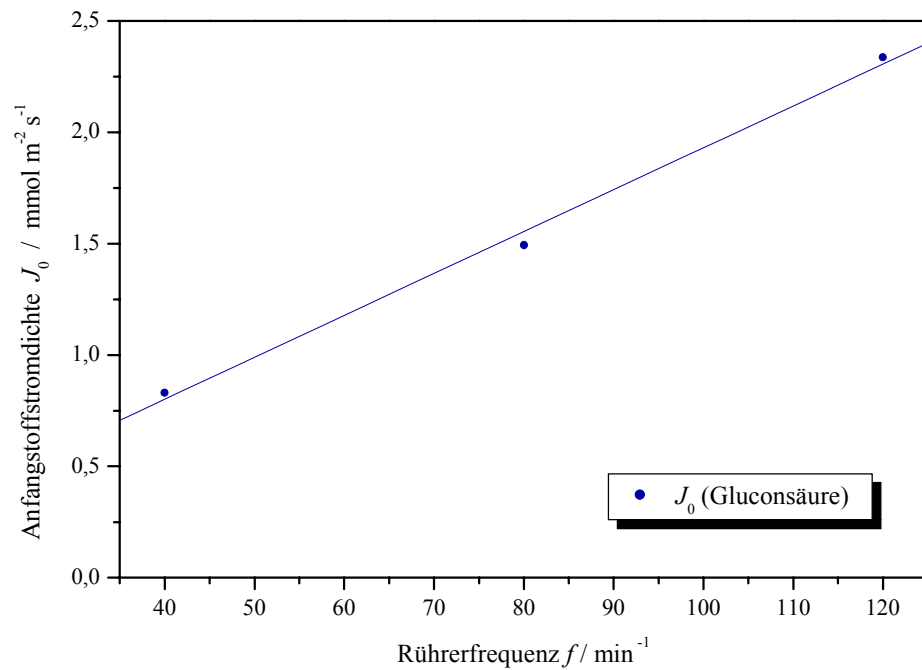


Abb. 5-32 Anfangsstoffstrom der Gluconsäureextraktion als Funktion der Rührfrequenz.

5.4.3.3 Ermittlung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten an Einzeltropfen

Zur experimentellen Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten wurde die in Kap. 4.2.3 beschriebene Versuchapparatur verwendet. Hierzu wurde der Stoffübergang von D-Gluconsäure beim Übertritt aus einer kontinuierlichen Säurephase hinein in Einzeltropfen des Extraktionsmittels zeitlich verfolgt. Die Konzentration an D-Gluconsäure in der wässrigen Phase beträgt 1 % (g g^{-1}) und kann auf Grund des hohen Überschusses (ca. 2 kg wässrige Phase) über die Dauer des Experimentes als konstant angesehen werden. Als Extraktionsmittel wird wie oben ein Gemisch aus 1-Hexanol/TOA verwendet ($M_{\text{Amin/Alkohol}} = 0,2 / \text{g g}^{-1}$). Beide Phasen wurden zuvor mit den Komponenten der Komplementärphasen bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C abgesättigt. Die erzeugten Tropfen des organischen Extraktionsmittels besaßen einen Durchmesser von $d_{\text{Tr}} = 3,20 \text{ mm}$ ($V_{\text{Tr}} = 17 \mu\text{L}$) und wurden durch die entgegensiehende wässrige Phase ($\dot{V}_{\text{wässr.}} = 36 \text{ L h}^{-1}$) in der Schwebe gehalten. In Abb. 5-33 ist die Konzentration der D-Gluconsäure in Einzeltropfen als Funktion der Kontaktzeit aufgetragen. Im untersuchten Verweilzeitbereich wurde das Verteilungsgleichgewicht bezüglich der D-Gluconsäure noch nicht erreicht und deshalb in einer separaten Messung zu $K_{\text{Säure}} = 1,66$ bestimmt.

Unter Annahme einer spontan an der Phasengrenze ablaufenden Reaktion kann der Stoffmengenstrom an D-Gluconsäure, der in einen Tropfen der organischen (') Phase einströmt, durch folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$J'_{\text{Säure}} = \beta'_{\text{Säure}} (c_{\text{Säure}}^{*'} - c'_{\text{Säure}}). \quad (5-6)$$

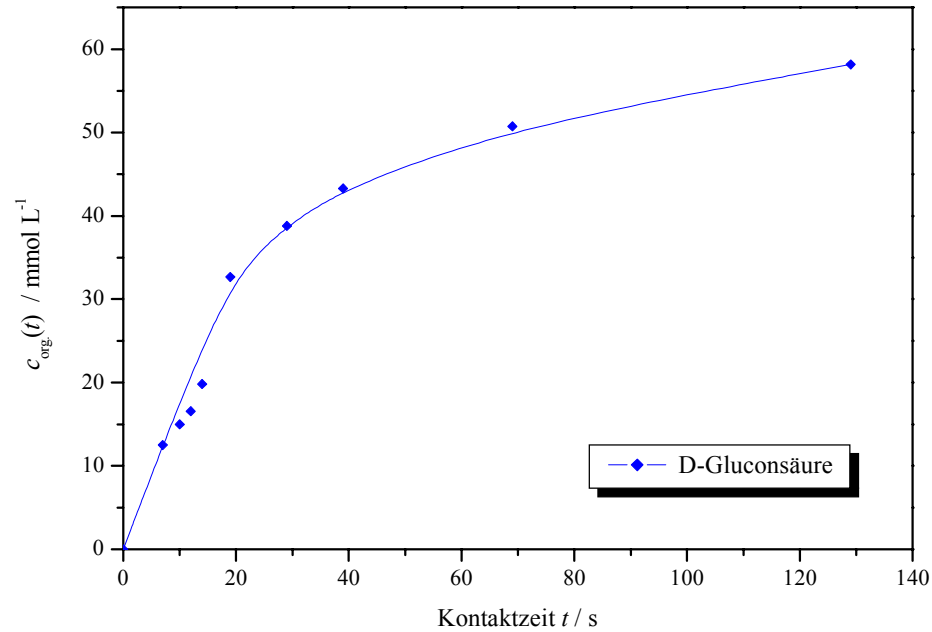


Abb. 5-33 Zeitlicher Verlauf der D-Gluconsäurekonzentration in Einzeltropfen; die Säurekonzentration der wässrigen Phase beträgt 1 % (g g^{-1}), die organische Phase besteht aus 1-Hexanol/TOA ($M_{\text{Amin/Alkohol}} = 0,2 / \text{g g}^{-1}$), Tropfendurchmesser $d_{\text{Tr}} = 3,20 \text{ mm}$; Temperatur 40°C ; Messwerte über Trendlinie verbunden.

Da aber die Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze $c_{\text{Säure}}^{* \prime}$ nicht bekannt ist, wird diese durch die zum Bulk der kontinuierlichen Phase korrespondierende Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{Säure}}^{\text{GG} \prime}$ ersetzt. Dies impliziert jedoch, dass der gesamte Transportwiderstand formal auf die organische Seite gelegt wird und man $\beta_{\text{Säure}}^{\prime}$ durch den so genannten Overallkoeffizienten (Stoffdurchgangskoeffizienten) $k_{\text{Säure}}^{\text{o} \prime}$ ersetzt. Die zeitliche Änderung der Stoffmenge an D-Gluconsäure im Tropfen ergibt sich dann nach Multiplikation mit der Tropfenoberfläche A_{Tr} :

$$\frac{\partial n_{\text{Säure}}^{\prime}}{\partial t} = k_{\text{Säure}}^{\text{o} \prime} (c_{\text{Säure}}^{\text{GG} \prime} - c_{\text{Säure}}^{\prime}) A_{\text{Tr}}. \quad (5-7)$$

$k_{\text{Säure}}^{\text{o} \prime}$: Overall- bzw. Stoffdurchgangskoeffizient, bezogen auf die organische Phase / m s^{-1} .

Unter den Voraussetzungen $k_{\text{Säure}}^{o'}$, A_{Tr} , $V_{\text{Tr}} = \text{const.}$ folgt mit $A_{\text{Tr}} = 4\pi r_{\text{Tr}}^2$, $V_{\text{Tr}} = 4/3\pi r_{\text{Tr}}^3$ sowie mit $n_{\text{Säure}}' = V_{\text{Tr}} c_{\text{Säure}}'$ nach Separation der Variablen:

$$\int_{c_0}^{c_1} \frac{\partial c_{\text{Säure}}'}{c_{\text{Säure}}^{\text{GG}'} - c_{\text{Säure}}'} = k_{\text{Säure}}^{o'} \frac{6}{d_{\text{Tr}}} \int_{t_0}^{t_1} \partial t. \quad (5-8)$$

Nach Integration folgt die Lösung zu:

$$k_{\text{Säure}}^{o'} = \frac{d_{\text{Tr.}}}{6(t_1 - t_0)} \ln \frac{c_{\text{Säure}}^{\text{GG}'} - c_{\text{Säure}, t_1}'}{c_{\text{Säure}}^{\text{GG}'} - c_{\text{Säure}, t_0}'} \quad (5-9)$$

Die Berechnung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten erfolgt nach dieser Gleichung aus dem in Abb. 5-33 dargestellten Trend des zeitlichen Konzentrationsverlaufs. Nachfolgende Abbildung (Abb. 5-34) gibt die ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten als Funktion der Kontaktzeit wieder. Die gemessenen Maximalwerte nach kürzester Verweilzeit liegen bei $1,7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

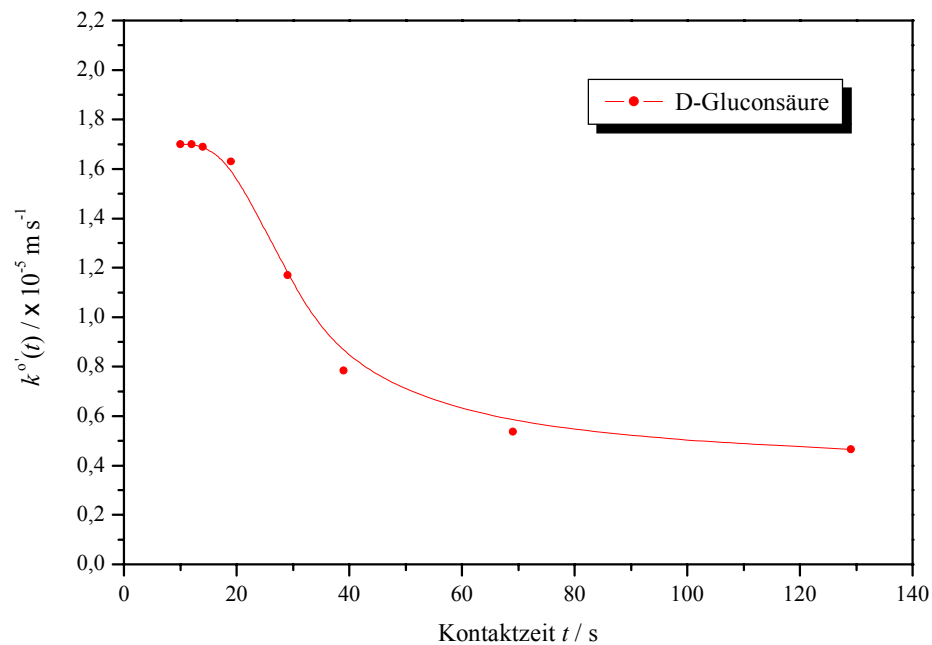


Abb. 5-34 Experimentell ermittelte Stoffdurchgangskoeffizienten bei der Extraktion D-Gluconsäure mit 1-Hexanol/TOA nach Gleichung (5-9); Temperatur 40°C.

5.5 Extraktive Trennung der Glucoseoxigenate

Durch die heterogen katalysierte Partialoxidation von D-Glucose sowohl in freier als auch in geschützter Form sind unterschiedliche Oxigenate zugänglich. Als Produkt wird oftmals ein Gemisch verschiedener Oxidationsprodukte in wässriger Lösung erhalten. Es stellte sich die Frage, ob sich das Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA neben der Extraktion von D-Gluconsäure auch zur Extraktion anderer Glucosecarbonsäuren eignet oder ob durch die Extraktion eine bevorzugte Anreicherung und damit Isolierung von bestimmten Oxigenaten möglich ist. In einem technischen Verfahren zur Synthese von D-Glucuronsäure aus Glucose treten als Nebenprodukte vor allem D-Glucon- und D-Glucarsäure auf, so dass die Extraktion dieser drei Oxigenate vergleichend untersucht wurde.

Zunächst wurde die Extraktion der reinen Säuren mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA untersucht. Da auf die Gluconsäureextraktion bereits ausführlich eingegangen wurde (vgl. Kap. 5.4), werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Extraktion von D-Glucar- und D-Glucuronsäure vorgestellt. Die Extraktion eines problemspezifischen Gemisches aus jeweils gleichen Anteilen aller drei Säuren wurde abschließend untersucht.

5.5.1 Extraktion der Einzelsubstanzen

5.5.1.1 Extraktion von D-Glucarsäure

Es wurden die Verteilungskoeffizienten und Selektivitäten von D-Glucarsäure im Lösungsmittelsystem Wasser/1-Butanol/TOA bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C ermittelt. Durch Variation des Anteils an TOA in der organischen Phase wird das molare Amin/Säure-Verhältnis v eingestellt. Die Ausgangskonzentration der wässrigen D-Glucarsäurelösung beträgt 5 % (g g⁻¹). Wie in Abb. 5-35 dargestellt, wird D-Glucarsäure durch das Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA insbesondere bei höheren Aminanteilen sehr gut extrahiert. Im Falle eines molaren

Amin/Säureverhältnisses von $\nu = 3$ wird ein Verteilungskoeffizient von $K_{\text{Säure}} = 68$ und eine Selektivität bezüglich der Wasserecoextraktion von über 200 erreicht.

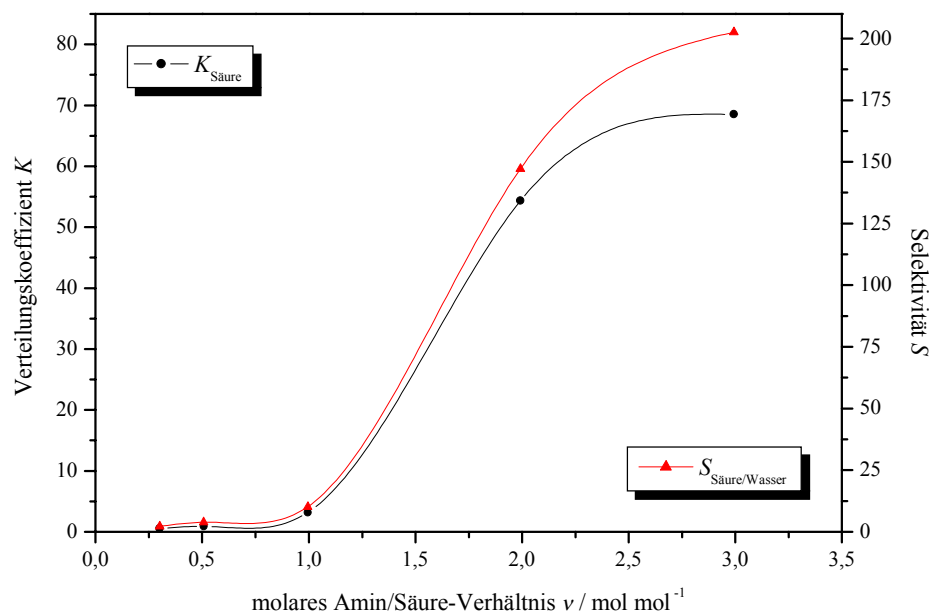


Abb. 5-35 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ von D-Glucarsäure im Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA als Funktion des molaren Amin/Säure-Verhältnisses ν ; Temperatur 40 °C.

Im Verlaufe der Extraktion bildet sich eine äußerst stabile Emulsion, die ca. 2 h zur primären und über 24 h zur sekundären Phasenkoaleszenz benötigt. Im Vergleich zur Extraktion von D-Gluconsäure benötigt die Entmischung der Phasen deutlich mehr Zeit. Um die Phasenseparation zu beschleunigen, wurde im Folgenden untersucht, welchen Einfluss Temperaturerhöhung und Elektrolytzusätze auf das thermo- und fluid-dynamische Extraktionsgeschehen nehmen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass am Faserbett (Stahlfasern) ebenfalls eine schnelle Phasenkoaleszenz erreichbar ist.

Temperatureinfluss

Die Extraktion von D-Glucarsäure mit Hilfe des Extraktionsmittelsystems 1-Butanol/TOA wurde im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C untersucht. Hierbei wurde ein konstantes Amin/Säure-Molverhältnis von $\nu = 2$ und ein konstantes Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$ gewählt.

Im Gegensatz zur Extraktion von D-Gluconsäure mit Hilfe des gleichen Extraktionsmittelsystems (vgl. Kap. 5.4.2.2) führt hier eine Temperaturerhöhung jedoch nicht zur gewünschten Beschleunigung der Phasenseparation. Die primären und sekundären Koaleszenzzeiten sind im untersuchten Temperaturintervall konstant. Die Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Glucarsäure zeigen außerdem eine deutlich ausgeprägte Temperatursensitivität (vgl. Abb. 5-36).

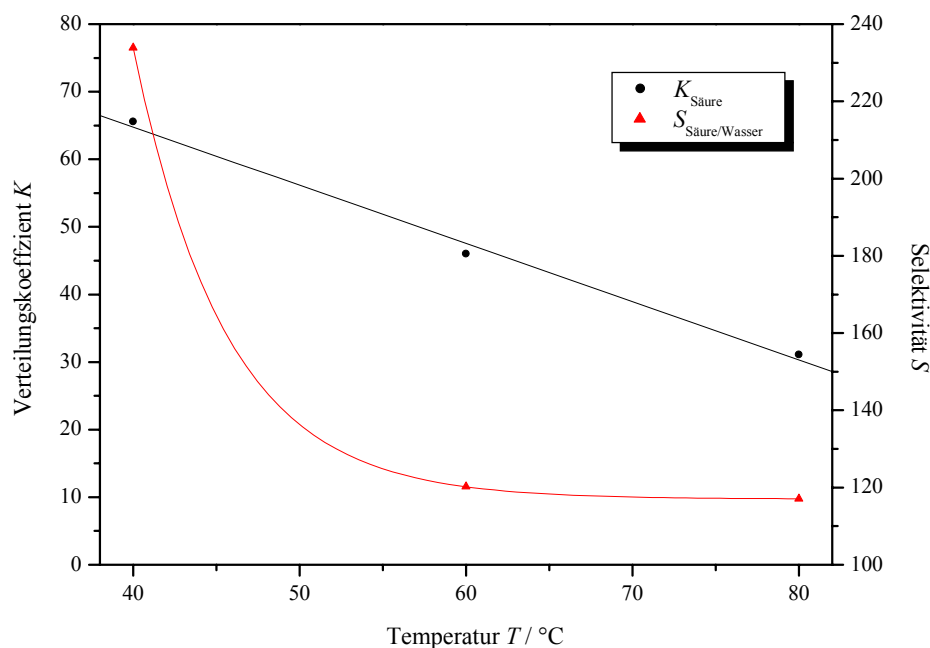


Abb. 5-36 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ von D-Glucarsäure im Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA als Funktion der Temperatur; molares Amin/Säure-Verhältnisses $\nu = 2$.

Elektrolyteinfluss

Der Einfluss eines Natriumsulfatzusatzes auf die Extraktion von D-Glucarsäure mit 1-Butanol/Tri-*n*-octylamin wurde im Konzentrationsbereich von 0 bis 5000 ppm (g g^{-1}) untersucht (vgl. Abb. 5-37). Es zeigt sich, dass mit steigender Elektrolytkonzentration der Verteilungskoeffizient sinkt und somit immer weniger D-Glucarsäure in der organischen Phase angereichert werden kann. Das Phasenkoaleszenzverhalten wird dagegen von Natriumsulfatkonzentrationen bis 500 ppm (g g^{-1}) nicht beeinflusst. Erst ab einer Elektrolytkonzentration von 1000 ppm (g g^{-1}) wird die Phasenseparation drastisch beschleunigt. Der optimale Arbeitsbereich liegt bei einer Natriumsulfatkonzentration von 1000 ppm (g g^{-1}) und stellt somit einen Kompromiss aus schneller Phasentrennung

bei vertretbarer Abnahme des Verteilungskoeffizienten dar. Die primäre Phasenkoaleszenzzeit bis zur Ausbildung der Phasengrenze beträgt weniger als 15 s, die sekundäre Phasenkoaleszenz bis zur Klärung beider Phasen 90 s und der Verteilungskoeffizient bezüglich der D-Glucarsäure 15. Wie im Falle der Glucensäureextraktion (vgl. Kap. 5.4.2.3) ist auch hier durch Elektrolytzusatz eine deutliche Beschleunigung der Phasenseparation erreichbar.

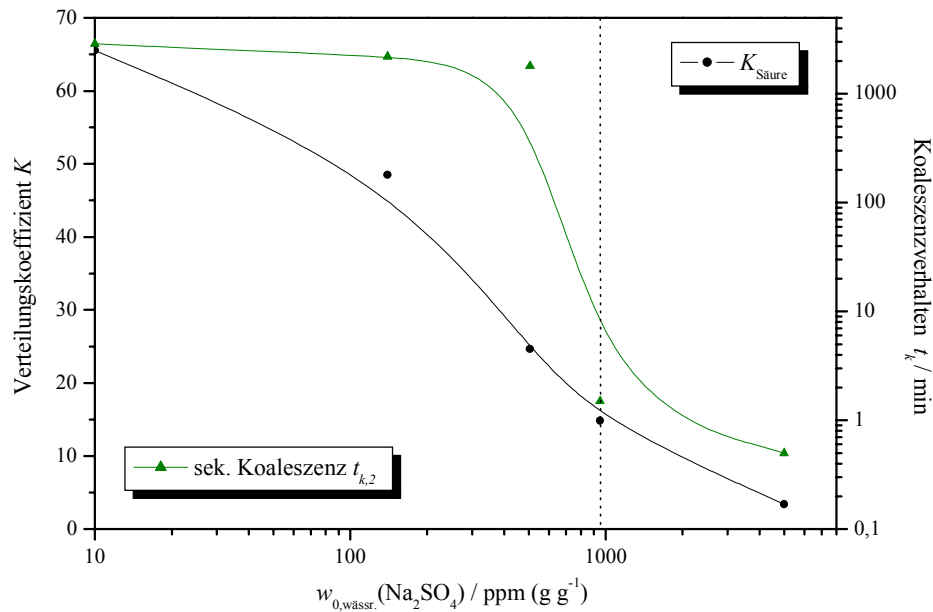


Abb. 5-37 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und sekundäre Koaleszenzzeit der Glucarsäureextraktion als Funktion der Anfangskonzentration an Natriumsulfat in der wässrigen Phase; Amin/Säure-Molverhältnisses $\nu = 2$, Temperatur 40 °C. Die vertikale Linie kennzeichnet den optimalen Arbeitsbereich.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob D-Glucarsäure direkt aus seinem Monokaliumsalz extrahiert werden kann. Hierzu wurde eine 5 %-ige (g g^{-1}) Lösung des D-Glucarsäuremonokaliumsalzes mit 1-Butanol/TOA bei einem Amin/Säure-Molverhältnis $\nu = 2$ und einer Temperatur von 40 °C extrahiert. Der Verteilungskoeffizient beträgt 0,5. Freie D-Glucarsäure dagegen wird unter identischen Bedingungen mit einer Gleichgewichtsverteilung von 65 extrahiert. Wie im Falle der Gluconate ist auch das Salz der D-Glucarsäure um Größenordnungen schlechter extrahierbar.

5.5.1.2 Extraktion von D-Glucuronsäure

Zur Untersuchung der Extraktion einer wässrigen D-Glucuronsäurelösung mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA wurden zunächst die Verteilungsgleichgewichte sowie die Selektivitäten bezüglich der Wassercoextraktion bestimmt. Die Extraktionstemperatur betrug 40 °C. In Abb. 3-1 sind die Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ gegen das molare Amin/Säure-Verhältnis aufgetragen, welches im Bereich von 0,3 bis 3,0 variiert wurde.

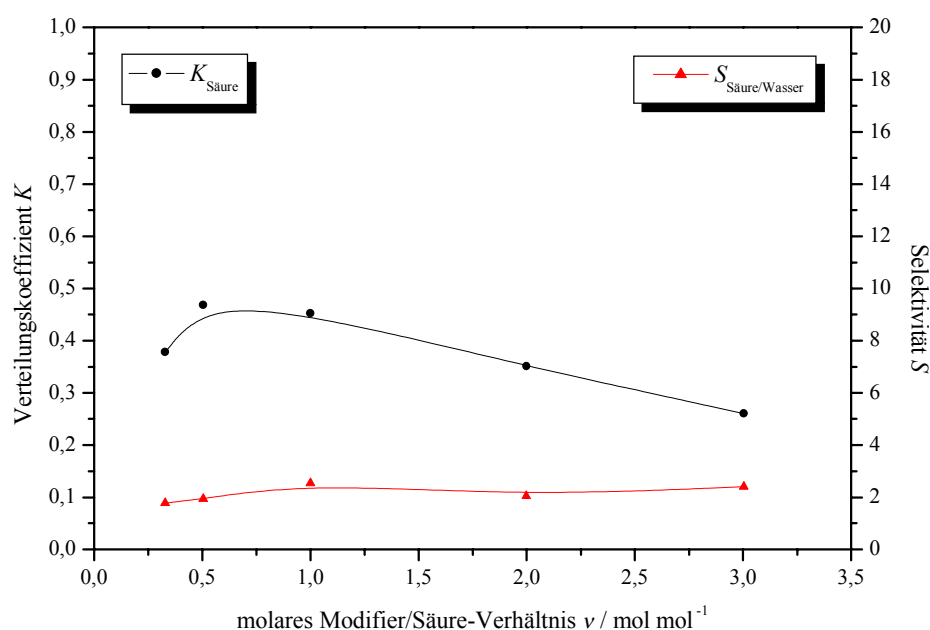


Abb. 5-38 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivitäten $S_{\text{Säure/Wasser}}$ von D-Glucuronsäure im Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA als Funktion des molaren Amin/Säure-Verhältnisses v ; Temperatur 40 °C.

Die erreichten Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Glucuronsäureextraktion liegen im Bereich von 0,2 bis 0,5. Dies bedeutet, dass die Gleichgewichtskonzentration an D-Glucuronsäure in der wässrigen Phase größer als in der organischen ist. D-Glucuronsäure wird demnach durch das Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA in nur sehr geringem Umfang extrahiert. Die Phasen koaleszieren dagegen schneller als bei der D-Glucon- und D-Glucarsäureextraktion. Bei $v=2$ beträgt die primäre Phasenkoaleszenzzeit $t_{k,1}$ 30 Minuten und die sekundäre $t_{k,2} = 4$ h.

5.5.1.3 Vergleich der Glucon-, Glucar- und Glucuronsäureextraktion

In Abb. 5-39 sind die Ergebnisse der Einzelextraktionen von D-Glucar-, D-Glucuron- und D-Gluconsäure nochmals zusammengefasst dargestellt. In logarithmischer Skalierung sind die Verteilungskoeffizienten aller drei Säuren bei unterschiedlichen Amin/Säure-Molverhältnissen aufgetragen.

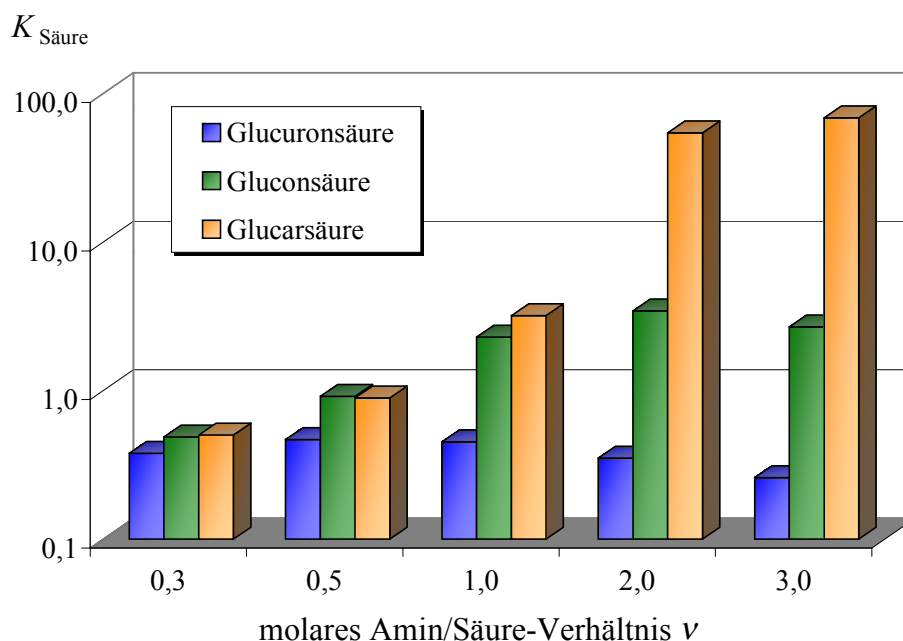


Abb. 5-39 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ von D-Glucuron-, D-Glucon- und D-Glucarsäure in 1-Butanol/TOA bei Variation des molaren Amin/Säure-Verhältnisses v ; die Säureausgangskonzentration beträgt jeweils 5 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

Die Experimente zeigten eine sehr gute Gleichgewichtsverteilung der D-Glucarsäure, die ca. eine Größenordnung über der von D-Gluconsäure liegt. D-Glucuronsäure hingegen lässt sich nur schwer extrahieren. Ihre Verteilungskoeffizienten erreichen Werte die knapp eine Zehnerpotenz unter denen der D-Gluconsäure liegen. Insgesamt kann also eine deutlich ausgeprägte Abstufung der Verteilungskoeffizienten bezüglich der einzelnen Säuren erreicht werden. Die in Tab. 5-7 aufgeführten Selektivitäten (Trennfaktoren) verdeutlichen nochmals diesen bemerkenswerten Sachverhalt.

Tab. 5-7 Selektivität (Trennfaktoren) des Extraktionsmittelssystems 1 Butanol/TOA in Abhängigkeit des Amin/Säure-Molverhältnisses ν bei der Einzelextraktion der Glucoseoxidationsprodukte.

Selektivität ($S_{A/B} = K_A / K_B$)	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$
$S_{\text{Glucarsäure/Gluconsäure}}$	1,4	15,8	25,5
$S_{\text{Gluconsäure/Glucuronsäure}}$	5,1	9,8	10,4
$S_{\text{Glucarsäure/Glucuronsäure}}$	7,1	155	264

5.5.2 Extraktion eines Gemisches

Im folgenden Experiment wurde ein praxisrelevantes Gemisch aus D-Glucuron-, D-Glucon und D-Glucarsäure in Wasser mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA bei einer Temperatur von 40 °C extrahiert. Die Massenanteile der drei Zuckersäuren betragen jeweils 1,6 % (g g⁻¹), so dass sich eine Gesamtsäure-Konzentration von ca. 5 % (g g⁻¹) ergibt. Zur Berechnung des variierten Amin/Säure-Molverhältnisses ν_{gesamt} wurde die Summe der Säurekonzentrationen herangezogen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abb. 5-40 grafisch wiedergeben.

Es wird deutlich, dass eine Auftrennung des Gemisches der drei Zuckersäuren erreicht werden kann. Die Verteilungskoeffizienten liegen im gleichen Größenordnungsbereich, wie bei den Extraktionsexperimenten der Einzelsubstanzen. Im Falle der D-Glucarsäure ist eine weitere Zunahme des Verteilungskoeffizienten bis auf 118 zu beobachten. Nach Tab. 5-8 steigt auch in diesem Falle die Trennleistung einer extraktiven Gleichgewichtstufe mit zunehmenden Amingehalt im Extraktionsmittel. Vergleicht man die am besten extrahierende D-Glucarsäure mit der schwer extrahierbaren D-Glucuronsäure, so ergibt sich bei einem molaren Amin/Säureverhältnis von $\nu = 3$ ein Quotient der Verteilungskoeffizienten von 290.

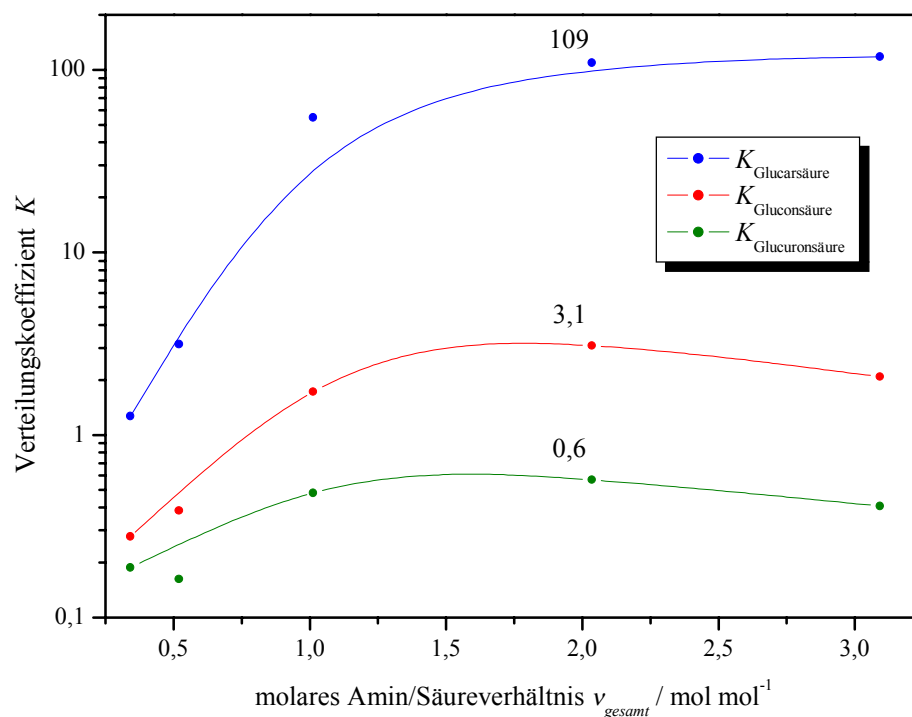


Abb. 5-40 Extraktion eines Gemisches von D-Glucuron-, D-Glucon- und D-Glucarsäure in Wasser mit 1-Butanol/TOA. Dargestellt sind die Verteilungskoeffizienten $K_{Säure}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v_{gesamt} ; Säureausgangskonzentration jeweils 1,6 % (g g⁻¹), Temperatur 40 °C.

Gegenüber herkömmlichen Reaktivextraktionen, wodurch nur eine Isolierung der Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen möglich ist, kann durch dieses Extraktionsmittelsystem gleichzeitig eine Auftrennung der drei Glucoseoxidationsprodukte in einem kontinuierlichen Verfahren erreicht werden.

Tab. 5-8 Selektivität (Trennfaktoren) des Extraktionsmittelsystems 1-Butanol/TOA in Abhängigkeit des Amin/Säure-Molverhältnisses v am Beispiel der Extraktion eines Gemisches von Glucoseoxidationsprodukten.

Selektivität ($S_{A/B} = K_A / K_B$)	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$
$S_{Glucarsäure/Gluconsäure}$	31,9	35,5	56,7
$S_{Gluconsäure/Glucuronsäure}$	3,6	5,4	5,1
$S_{Glucarsäure/Glucuronsäure}$	114	193	290

5.6 Isolierung von Milchsäure aus wässriger Lösung durch Reaktivextraktion

Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit sich das leistungsfähige Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA auch zur Extraktion von Milchsäure aus wässrigen Fermentationslösungen eignet. Von besonderem Interesse waren hierbei die Einflüsse, die nicht umgesetztes Edukt (D-Glucose) oder auch Elektrolytkontamination verursachen können. Weiterhin dienten die Ergebnisse zur Verifikation analoger Einflüsse bei der D-Gluconsäureextraktion.

5.6.1 Elektrolyteinfluss

Der Einfluss eines Natriumsulfatzusatzes auf die Extraktion von Milchsäure mit Tri-*n*-octylamin/1-Butanol wurde im Konzentrationsbereich von 0 bis 7 000 ppm (g g^{-1}) untersucht (Abb. 5-41). Es zeigt sich, dass Natriumsulfatzusätze bis 150 ppm (g g^{-1}) keinen Einfluss auf das Phasenkoaleszenzverhalten nehmen. Erst ab einer Elektrolytkonzentration von 700 ppm (g g^{-1}) wird die Phasenseparation signifikant beschleunigt und der Verteilungskoeffizient der Milchsäure verringert. Ein Kompromiss aus schneller Phasentrennung bei vertretbarer Abnahme des Verteilungskoeffizienten, was dem optimalen technischen Arbeitsbereich entspricht, wird bei einer Natriumsulfatkonzentration von 700 ppm (g g^{-1}) erreicht. Die primäre Phasenkoaleszenzzeit beträgt an dieser Stelle 60 s, die sekundäre Phasenkoaleszenz 15 Minuten und der Verteilungskoeffizient bezüglich Milchsäure 21.

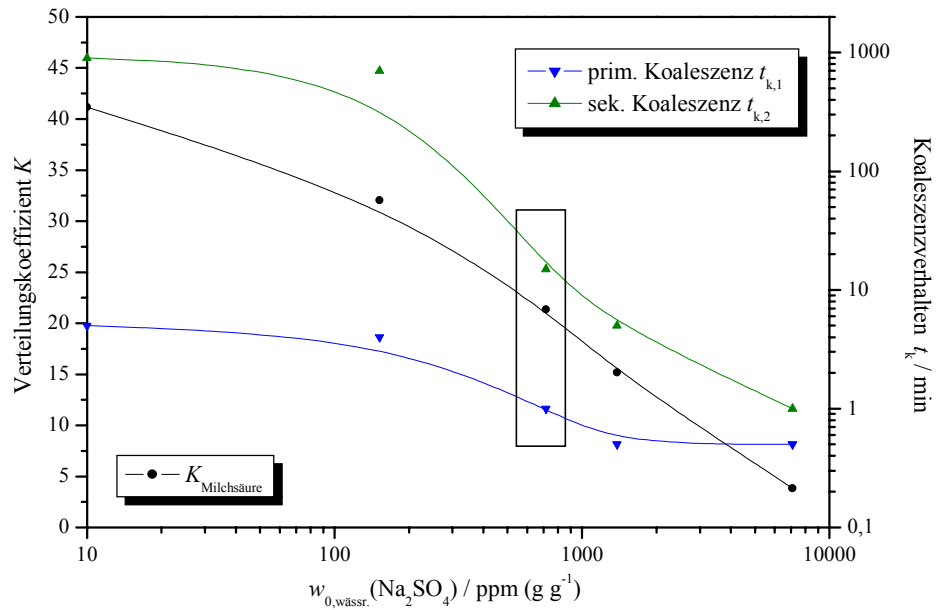


Abb. 5-41 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$, primäre und sekundäre Koaleszenzzeiten als Funktion der Natriumsulfatkonzentration in der wässrigen Phase zu Anfang; Amin/Säure-Molverhältnisse $\nu = 2$, Milchsäureausgangskonzentration 5 g g^{-1} , Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Rahmen kennzeichnet den optimalen Arbeitsbereich.

5.6.2 Einfluss von Glucosezusätzen

In fermentativen Herstellungsprozessen für Milchsäure via biochemischer Oxidation von D-Glucose ist es erforderlich Milchsäure in Gegenwart nicht umgesetzten Eduktes selektiv abzutrennen. Hierzu wurde die Extraktion von Milchsäure mit dem optimierten Extraktionsmittelsystem Tri-*n*-octylamin/1-Butanol in Gegenwart variabler Glucosezusätze von 0 bis 5 g g^{-1} durchgeführt (Abb. 5-42).

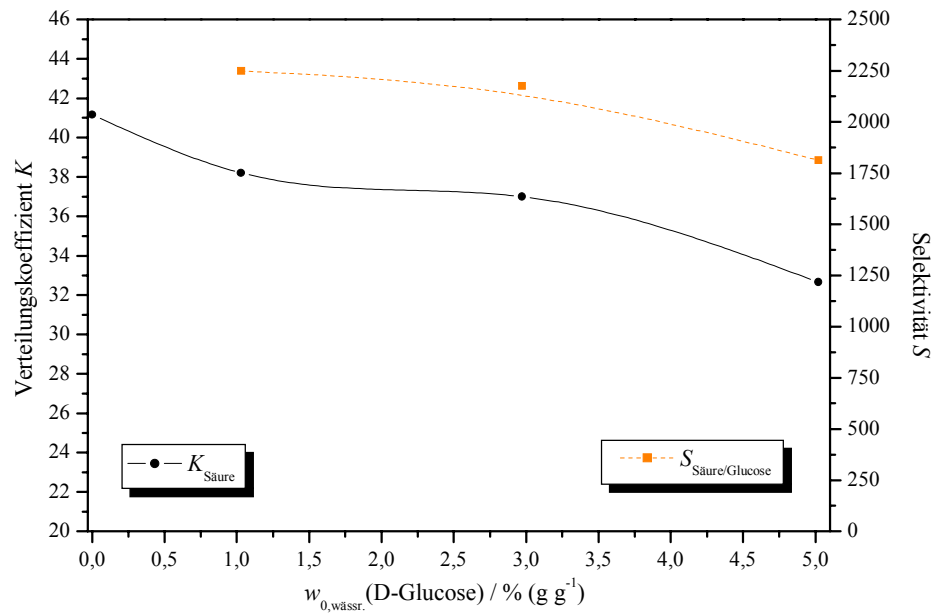


Abb. 5-42 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivität (Trennfaktor) $S_{\text{Säure/Glucose}}$ als Funktion der Glucoseausgangskonzentration in der wässrigen Phase; Amin/Säure-Molverhältnis $\nu = 2$, Säureausgangskonzentration 5 % (g g^{-1}), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

Durch die Anwesenheit von D-Glucose wird die Extraktion der Milchsäure leicht herabgesetzt. Ohne Glucosezusatz beträgt der Verteilungskoeffizient bezüglich Milchsäure 41, bei einer Glucosekonzentration von 5 % (g g^{-1}) dagegen 33. Die Coextraktion von D-Glucose erfolgt optimal in sehr geringen Umfang, so dass die Selektivitäten (Trennfaktoren) $S_{\text{Säure/Glucose}}$ im gesamten Bereich von über 1800 liegen.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Dehydratisierung von D-Fructose in nah- und überkritischem Wasser

Die Abbau von D-Fructose in nah- und überkritischem Wasser stellt sich als ein umfangreiches Reaktionsnetzwerk dar. Neben der gewünschten Dehydratisierung der D-Fructose zu HMF, kann diese in parallelen Reaktionswegen zu Glycerinaldehyd, Dihydroxyaceton und Furfural fragmentieren, zu Glucose isomerisieren und zu Huminen polymerisieren. Zahlreiche dieser gebildeten Zwischenprodukte sind unter Reaktionsbedingungen unbeständig und reagieren in Folgereaktionen zu weiteren Verbindungen wie Lävulin-, Ameisen- und Milchsäure, die das Produktspektrum zusätzlich erhöhen. Im Rahmen der Diskussion wird daher in erster Linie auf die Bildung und Reaktivität der Hauptprodukte eingegangen.

Unter neutralen Bedingungen werden bei Temperaturen von 250...280 °C und einem Druck von 25 MPa nach 30 s Verweilzeit die günstigsten Selektivitäten bezüglich HMF von ca. 30 % erreicht. ANTAL ET AL. fanden unter vergleichbaren Bedingungen von 250 °C und 34,5 MPa nach 32 s eine Selektivität bezüglich HMF von ca. 35 %.^[97] Die protonenkatalysierte Dehydratisierung der D-Fructose zu HMF ist bei diesen Temperaturen, auf Grund der ausgeprägten Autoprotolyse des Wassers, besonders begünstigt. Bei Temperaturen von über 300 °C nimmt die Selektivität bezüglich HMF deutlich ab, was sich zum einen durch die geringere Dissoziationskonstante des Wassers unter diesen Bedingungen erklären lässt, zum anderen auch dadurch, dass bei hohen Temperaturen unselektive Fragmentierungen der Reaktanten und Zwischenstufen favorisiert werden. Für letzteres sprechen insbesondere die hohen Nebenprodukt- ausbeuten ab einer Temperatur von 300 °C.

Im Verlaufe der Umsetzung steigt die Selektivität bezüglich des Wunschproduktes HMF an, was auf die Autokatalyse durch die in situ gebildeten organischen Säuren zurückzuführen ist.^[105] Analoge Reaktionsverläufe bei der D-Fructose-Dehydratisierung finden sich auch in den Arbeiten von ANTAL ET AL. und BICKER wieder.^[97, 168] Die Konzentration der in situ gebildeten Säuren reicht dagegen nicht aus, die Folgereaktion,

d. h. die hydrolytische Spaltung des HMF zu Lävulin- und Ameisensäure, zu katalysieren. Innerhalb einer Verweilzeit von 30 s erweist sich HMF im gesamten, untersuchten Temperaturbereich von 250 bis 380 °C als stabil und es werden nur sehr geringe Mengen an Lävulinsäure gebildet.. In Übereinstimmung beobachteten KUSTER UND TEMMINK die hydrolytische Spaltung des HMF erst ab pH-Werten unter 2,6.^[105]

Im Gegensatz zur Konzentration der Lävulinsäure kann die der Ameisensäure nicht als Stabilitätsindikator für HMF interpretiert werden, da Ameisensäure auf zahlreichen Wegen im Verlaufe von Fragmentierungen gebildet werden kann.^[97] Bei Temperaturen ab 350 °C sind nach kurzer Verweilzeit besonders hohe Ausbeuten an Ameisensäure zu beobachten, diese nehmen jedoch schnell mit zunehmender Verweildauer ab, da Ameisensäure in nah- und überkritischem Wasser instabil ist und sich zu CO, CO₂, H₂ und H₂O zersetzt.^[165]

Die Sensitivität des Reaktionsgeschehens bezüglich **Druckvariation** war nicht sehr ausgeprägt. Um eine möglichst signifikante Veränderung der Fluidparameter zu erreichen, wurde die Druckvariation (25 und 35 MPa) bei überkritischer Temperatur von 380 °C durchgeführt. Da der Umsatz der Fructose unter diesen Bedingungen innerhalb kürzester Verweilzeiten erfolgte, konnten diesbezüglich keine experimentellen Erkenntnisse ermittelt werden. Im Falle des höheren Druckes wurden über den gesamten untersuchten Verweilzeitbereich von 3...30 s niedrigere Selektivitäten bezüglich HMF gefunden. Die der Milchsäure stieg dagegen bei höherem Druck an.

Die Regression der Ergebnisse, der in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 durchgeführten kinetischen Auswertungen, zeigen, dass der Abbau von D-Fructose in nahkritischem Wasser mit guter Übereinstimmung durch eine einfache **Kinetik** erster Ordnung bezüglich des Eduktes beschrieben werden kann. Dieses wird ebenfalls durch die Arbeiten von KUSTER UND VAN DER BAAN bestätigt.^[107] Es ist kein Wechsel der Reaktionsordnung bezüglich des Abbaus an Fructose zu beobachten. In Übereinstimmung mit der ARRHENIUS-Gleichung nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur zu. Die Aktivierungsenergie des Fructoseabbaus in nahkritischen Wasser bei 25 MPa ohne Katalysatorzusatz beträgt 96 kJ mol⁻¹. MOK UND ANTAL geben für den ähnlichen, schwefelsäurekatalysierten Abbau von D-Glucose

zu HMF und anderen Nebenprodukten eine vergleichbare Aktivierungsenergie von 100 kJ mol^{-1} an.^[169]

Um den Einfluss in situ gebildeter Säuren auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, wurde der thermische Abbau von D-Fructose bei 250°C und 25 MPa in Gegenwart von 200 und 500 mmol L^{-1} **zugesetzter Essigsäure** untersucht. Hieraus geht hervor, dass zusätzliche Protonen die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose deutlich beschleunigen. Im Vergleich zur Reaktion ohne zugesetzte Säure wird durch die anfängliche Gegenwart von 500 mmol L^{-1} Essigsäure die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich des Fructoseabbaus verdoppelt. Des Weiteren wird eine deutliche Zunahme der Selektivität an HMF beobachtet; durch Zusatz von 500 mmol L^{-1} Essigsäure steigt diese nach 45 s Verweilzeit von 19 % auf maximale 39 % an. Betrachtet man das parallel gebildete Furfural ebenfalls als Wertprodukt so wird unter diesen Bedingungen eine Gesamtselektivität von 43 % bezüglich der beiden Furanderivate erreicht. Allerdings bewirkt der Essigsäurezusatz von 500 mmol L^{-1} die hydrolytische Spaltung des HMF, so dass nach einer Verweilzeit von über 60 s der Abbau des HMF zu Lävulin- und Ameisensäure beobachten ist. Im Vergleich zu den von KUSTER UND VAN DER BAAN durchgeführten Experimenten unter Salzsäurezusatz (500 mmol L^{-1}), wird durch Zusatz von Essigsäure (500 mmol L^{-1}) die Folgereaktion jedoch nur geringfügig katalysiert.^[107] Auf Grund der Fähigkeit die primäre HMF-Bildung zu katalysieren ohne die folgende Hydrolyse des HMF signifikant zu promovieren, stellt Essigsäure einen optimalen Katalysator zur Synthese von HMF dar.

Wie in Kapitel 5.1.5 gezeigt, nehmen **zugesetzte Salze** wie Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat bereits in geringer Konzentration einen drastischen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen. Durch die Gegenwart von Elektrolyten wird die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose signifikant erhöht und die C-Ausbeuten bezüglich HMF und Furfural zugunsten der niedermolekularen Nebenprodukte deutlich erniedrigt. Besonders auffallend ist eine starke Zunahme der Milchsäureausbeute auf über 41 % im Falle des Zinksulfatzusatzes (Ionenstärke: $8,9 \text{ mmol L}^{-1}$). Bei Anwesenheit von Natriumsulfat in vergleichbarer Ionenstärke von $8,5 \text{ mmol L}^{-1}$ sowie unter Abwesenheit von Elektrolyten wird dagegen eine C-Ausbeute an Milchsäure von nur ca. 5 % erreicht. Da bei allen Zusätzen die Konzentration der Sulfationen im gleichen Größenordnungsbereich liegen, muss der unterschiedliche Reaktionsverlauf auf den

katalytischen Einfluss der Metallkationen zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den nach dem HSAB-Prinzip harten Natrium- und Magnesiumionen können die relativ weichen Ionen des Nebengruppenelementes Zink wahrscheinlich bestimmte Übergangszustände durch Komplexierung stabilisieren und somit die reverse intramolekulare Aldolreaktion katalysieren, die primär zur Bildung von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd führt. Letztere bilden durch Dehydratisierung Methylglyoxal, welches nach einer Benzilsäureumlagerung in Milchsäure übergeht (s. Kap. 3.4.4).^[106, 110] Die vermehrte Milchsäurebildung kann dagegen nicht durch die schwach sauren Eigenschaften des Zinksulfates^[150] begründet werden, da bei Gegenwart zusätzlicher Protonen, wie oben beschrieben, die Bildung des HMF begünstigt wäre.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bislang erreichten Selektivitäten bezüglich HMF in der Fructosedehydratisierung nicht ausreichen, um HMF als alternatives ökonomisches sowie ökologisches Zwischenprodukt zu etablieren.

6.2 Dehydratisierung von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser

Das Ziel der Untersuchungen zur Dehydratisierung von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser bei 280 °C und 25 MPa war es, potenzielle Möglichkeiten der Synthese von α -GMF abzuschätzen. Weiterhin dienten diese Experimente als Voruntersuchungen zur Oxidation von D-Isomaltulose. Erkenntnisse bezüglich Stabilität und Reaktivität von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser unter neutralen sowie schwach sauren Bedingungen sollten gefunden werden.

Primärer Reaktionspfad unter **neutralen Bedingungen** ist, wie bei der Dehydratisierung von Saccharose, zunächst die hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindung zu Glucose und Fructose.^[92] Es gelingt jedoch einen Teil der D-Isomaltulose direkt zu α -GMF zu dehydratisieren. Die maximale Selektivität bezüglich α -GMF beträgt 5,5 % nach einer Verweildauer von 3 s. Die Abnahme der α -GMF-Konzentration bei längerer Verweilzeit ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Spaltung der glycosidischen

Bindung zurückzuführen, wodurch Glucose und HMF als Folgeprodukte entstehen (vgl. Abb. 6-1).

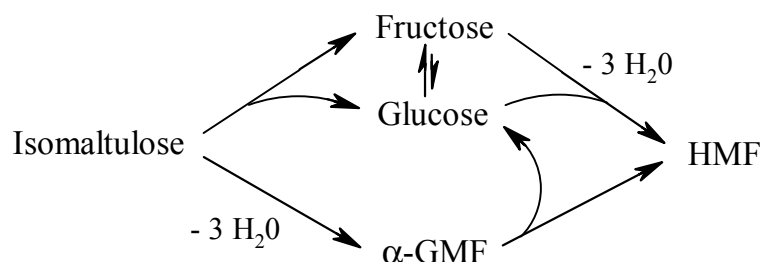


Abb. 6-1 Das Reaktionsnetzwerk der Isomaltulosedehydratisierung in nahkritischem Wasser unter neutralen Bedingungen.

Die primär gebildeten Monosaccharide Fructose und Glucose reagieren analog der Fructosedehydratisierung hauptsächlich zu HMF (maximale Selektivität 15 %) und Methylglyoxal. Als weitere Nebenprodukte wurden Huminpolymere, Furfural, Milch-, Lävulin- sowie Ameisensäure gefunden. Wie auch in der Literatur zur Saccharosedehydratisierung von LEWKOWSKI und KABYEMELA beschrieben, ist die Reaktivität der Ketohexose Fructose wesentlich ausgeprägter; der Abbau der Aldohexose Glucose erfolgt dagegen deutlich langsamer.^[88, 106] Auch KUSTER UND VAN DER BAAN zeigten, dass in nahkritischem Wasser der Abbau von Fructose ca. 40 mal schneller als der von Glucose erfolgt.^[107] Im Verlaufe der Umsetzung werden geringe Mengen an Glucose durch die oben erwähnte Hydrolyse des α-GMF nachgebildet. Nach KABYEMELA liegt das Gleichgewicht der LOBRY DE BRYN – ALBERDA VAN EKENSTEIN – Isomerisierung unter nahkritischen Bedingungen auf Seite der Fructose, d. h. ein Teil der vorhandenen Glucose isomerisiert zu Fructose.^[106]

Im Gegensatz zur neutralen Dehydratisierung wird unter **schwach sauren Bedingungen** kein α-GMF gebildet. Dies kann auf die beschleunigte Hydrolyse der D-Isomaltulose und des eventuell gebildeten α-GMF selbst zurückgeführt werden. Wie im vereinfachten Reaktionsschema (Abb. 6-2) dargestellt, erweist sich die glycosidische Bindung der D-Isomaltulose unter den gewählten Reaktionsbedingungen als instabil. Weiterhin werden nach Essigsäurezusatz auf Kosten der niedermolekularen Abbauprodukte höhere Selektivitäten bezüglich HMF bis maximal 21 % erhalten.

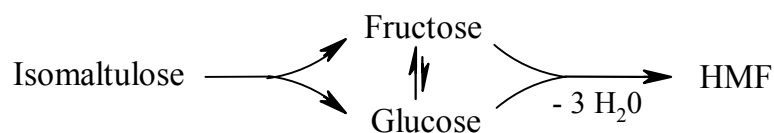


Abb. 6-2 Das Reaktionsnetzwerk der Isomaltulosedehydratisierung in nahkritischem Wasser unter schwach sauren Bedingungen.

6.3 Oxidation von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser

Zur homogenen Oxidation von D-Isomaltulose in nahkritischem Wasser bei 280 °C und 25 MPa wurden verschiedene technisch relevante Oxidationsmittel wie H_2O_2 , KNO_3 und HNO_3 in stöchiometrischen Konzentrationen auf ihre Aktivität hin untersucht. Der Reaktionsverlauf bei Verwendung von H_2O_2 und KNO_3 entsprach dem der Dehydratisierung unter neutralen Bedingungen. Nur im Falle von Salpetersäure konnten Oxigenate im Produktgemisch nachgewiesen werden. Neben geringen Mengen an Gluconsäure (< 1 %, **21**) wurde als Hauptoxidiationsprodukt 2-Ketogluconsäure (**24**) gefunden, deren Selektivität maximal 21 % betrug. Diese wird hauptsächlich aus Fructose gebildet, welche primär durch die schnelle hydrolytische Spaltung der D-Isomaltulose entstanden ist. Wie bereits KUCHLIN UND BOESEKEN bei der Oxidation von Monosacchariden mit H_2O_2 und homogener Katalyse durch Eisensalze beobachteten, wird Fructose deutlich schneller als Glucose oxidiert.^[170] Nach ihnen erfolgt die Oxidation der Fructose zur α -Ketocarbonsäure zweistufig über die Gluconsäure und über die 1,2-Dicarbonylverbindung, dem 1,2-Glucoson (**25**). Letzterer Reaktionsweg ist dabei bevorzugt.^[170, 171] In Abb. 6-3 ist der Verlauf der Oxidation ausgehend von Fructose schematisch dargestellt.

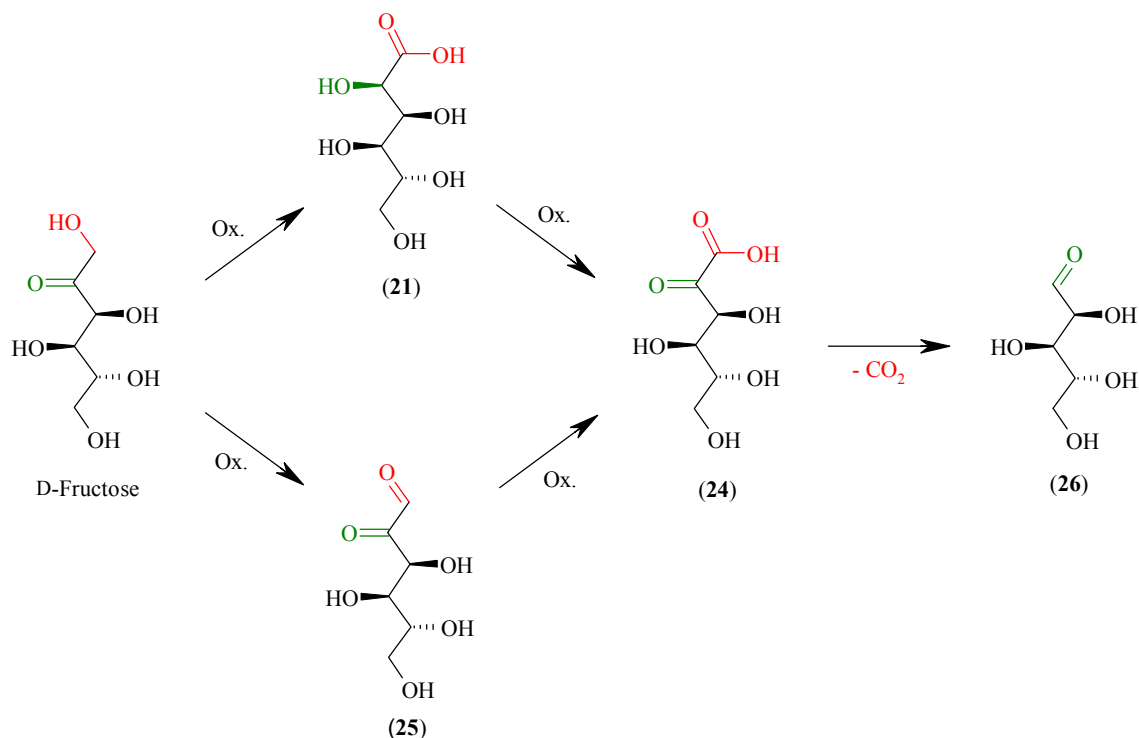


Abb. 6-3 Oxidation von Fructose zu 2-Ketogluconsäure (24) und deren Abbau zu Arabinose (26).

Auffallend ist weiterhin, dass die intermediär gebildete 2-Ketogluconsäure rasch wieder abgebaut wird. Nach einer Verweilzeit von 30 s beträgt die Selektivität bezüglich dieser nur noch 1,2 %. Unter sauren Bedingungen kann 2-Ketogluconsäure durch Decarboxylierung zur Pentose Arabinose (26) fragmentieren. Letztere wurde zwar nicht identifiziert, jedoch weist die starke CO₂-Entwicklung im Verlaufe der Reaktion auf diese Abbaureaktion hin.

Die Folgeprodukte der Dehydratisierung HMF und Furfural sowie weitere Abbauprodukte werden in ebenfalls geringer Konzentration gefunden. Im Gegensatz zur Fructose erweist sich die gleichfalls intermediär gebildete Glucose unter den Reaktionsbedingungen als relativ stabil.

Im Vergleich zu der von HEINEN ET AL. untersuchten heterogenkatalysierten Oxidation von Fructose mit Luftsauerstoff an einem BiPd/C-Kontakt wird eine geringere Gesamtselektivität bezüglich der Oxigenate gefunden.^[135] Bei der untersuchten homogenen Oxidation von D-Isomaltulose mit HNO₃ unter nahkritischen Bedingungen werden verstärkt nichtoxidative Nebenprodukte erhalten.

6.4 Isolierung von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung durch Reaktivextraktion

Zur Extraktion der Modellschubstanz D-Gluconsäure aus wässriger Lösung wurden verschiedene sowohl einfache Extraktionsmittel als Extraktionsmittelsysteme auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht. Rein physikalisch wirkende Extraktionsmittel ohne zusätzliche Reaktivkomponente sind zur Extraktion von D-Gluconsäure nicht geeignet. Darauf hin wurden die Gleichgewichtsverteilungen von D-Gluconsäure in zahlreichen Extraktionsmittelsystemen bestehend aus einer Reaktiv- sowie einer Lösungsmittelkomponente bestimmt. Als Reaktivkomponente wurden die Tri-*n*-alkylamine THA und TOA eingesetzt, als Lösungsmittel wurden N,N-Dialkylamide, C₄- bis C₈-Alkohole, Carbonsäureester und Ketone verwendet.

Von allen untersuchten Klassen an Extraktionsmittelsystemen erwiesen sich Systeme bestehend aus einem Alkohol und TOA als Reaktivkomponente für die Extraktion der D-Gluconsäure als am besten geeignet. Die Variation des Alkohols als aktive Lösungsmittelkomponente sowie die Variationen des molaren Amin/Säure-Verhältnisses ν und des Amin/Alkohol-Massenverhältnisses $M_{\text{Amin/Alkohol}}$ führten zu folgendem optimalen Extraktionsmittelprofil:

- Reaktivkomponente: Tri-*n*-octylamin (TOA)
- Lösungsmittel: 1-Butanol
- Amin/Alkohol-Massenverhältnis: 0,2
- Amin/Säure-Molverhältnis: 2

(Bei einem Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{o/w}} = 1$ und einer Temperatur von 40 °C.)

Mit einem **Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure von 3,5** und einer maximalen Selektivität bezüglich der Wassercoextraktion $S_{\text{Säure/Wasser}}$ von über 18 ist dieses hochsynergistische Extraktionsmittelsystem allen anderen untersuchten Systemen deutlich überlegen. Bei dieser Extraktionsmittelzusammensetzung wird eine durchschnittliche Beladung des Amins Z mit D-Gluconsäure von 0,4 erreicht. Diese bedeutet, dass ein D-Gluconsäuremolekül in der organischen Phase durchschnittlich mit

zwei TOA-Molekülen komplexiert ist. Bei niedrigem Amin/Säure-Molverhältnis von $v = 0,3$ wird dagegen die 1,2-fache Überladung desamins beobachtet.

Da, wie von HAUER UND MARR beschrieben, insbesondere Hydroxycarbonsäuren wie D-Gluconsäure bei der Extraktion mit TOA zur Emulsionsbildung neigen (primäre Koaleszenzzeit $t_{k1} = 400\text{min}$), ist die Beschleunigung der Phasenkoaleszenz ein technisch wichtiger Aspekt.^[49, 67] Neben apparativen Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einsatz von Faserbettkoaleszenzabscheidern mit Stahlwollepackung, konnten auch Temperaturerhöhung sowie Elektrolytzusätze eine Beschleunigung der Phasenseparation bewirken. Im Folgenden werden die Einflüsse dieser Parameter auf die Extraktion von D-Gluconsäure mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA näher diskutiert.

Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur auf 60 °C führt, wie auch in der Literatur beschrieben, zu einer signifikanten Beschleunigung der Phasentrennung.^[46] Die primäre Phasenkoaleszenz erfolgt bereits nach wenigen Sekunden. Die Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Gluconsäureextraktion nehmen hierdurch nur geringfügig ab. Einen deutlicheren Rückgang der Säureextraktion mit steigender Temperatur fanden dagegen SAN-MARTIN ET AL. bei der Extraktion von Milchsäure aus wässriger Lösung mit Hilfe des Extraktionsmittelsystems Toluol/Alamine 336[®].^[172]

Der Zusatz von Natriumsulfat ($\geq 500\text{ ppm}$) bewirkt ebenfalls eine drastische Beschleunigung der Phasenkoaleszenz, was folgendermaßen begründet werden kann: In heterogenen Flüssig-Flüssig-Systemen adsorbiert TOA an der Phasengrenze zwischen organischer und wässriger Phase, wodurch die Grenzflächenspannung erniedrigt wird.^[35, 64] Bei der Säureextraktion wird das TOA mit steigender Acidität der wässrigen Phase zunehmend protoniert, was zu einer weiteren Erhöhung der Grenzflächenaktivität (weiter abnehmende Grenzflächenspannung) und somit zur Ausbildung relativ stabiler Emulsionen führt. Werden nun Salze wie Natriumsulfat oder -chlorid der wässrigen Phase zugesetzt, so führt dies zur Erhöhung der Grenzflächenspannung^[64], was bewirkt, dass der Tropfen einer Deformation beim Koaleszenzprozess mehr Widerstand leistet. Dies führt dazu, dass die Fläche des Drainagefilms in dem Maße abnimmt und die Koaleszenzzeit abnimmt, wie die Grenzflächenspannung zunimmt (vgl. Kap. 3.3.3.3).^[35, 46] Werden Mineralsäuren wie Schwefel- oder Salzsäure der wässrigen Phase zugesetzt, so ist bei trialkylaminhaltigen Extraktionsmittelsystemen keine

Beschleunigung der Koaleszenz zu beobachten, da diese im Gegensatz zu Salzen die Grenzflächenspannung erniedrigen.^[64]

Neben der Beschleunigung der Phasenkoaleszenz ist weiterhin eine drastische Abnahme der Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure bei Zugabe von Natriumsulfat in einer Konzentration von ≥ 1000 ppm zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse fanden auch ROOS ET AL. bei der Extraktion von Citronensäure und SAN-MARTIN ET AL. bei der Extraktion von Milchsäure mit analogen Extraktionsmittelsystemen.^[172, 173] Letzteres wurde durch eigene Untersuchungen bestätigt (vgl. Kap. 5.6.1). Die Ursache hierfür könnte zum einen in der Erhöhung der Ionenstärke der wässrigen Phase und zum anderen in der Coextraktion von Mineralsäure liegen.^[173] Die Untersuchungen zeigten zwar, dass das zugesetzte Sulfat in Anwesenheit von D-Gluconsäure nahezu vollständig in die organische Phase extrahiert wird, jedoch wird hierdurch auf Grund der geringen Konzentrationen nur ein Bruchteil des insgesamt zur Verfügung stehenden Amins mit Sulfat komplexiert. Weiterhin ist die Veränderung der physikalisch-chemischen Lösungsmittelparameter, wie z. B. Polarität und Grenzflächenspannung, nach Salzzusatz zu beachten. Nur bei Anwesenheit von Natriumionen, die in Konkurrenz zu den Trialkylammoniumkationen stehen, ist ein signifikanter Rückgang der Verteilungskoeffizienten bezüglich der D-Gluconsäure zu beobachten, weshalb diese dafür verantwortlich sein könnten. Dies wurde in allen Fällen beobachtet, bei den Natriumionen zugegen waren. In Übereinstimmung bewirkt der Zusatz von Schwefelsäure dagegen nur eine sehr geringe Abnahme der D-Gluconsäureextraktion.

Die hohe Sensitivität des Extraktionssystems bezüglich des Salzzusatzes erlaubt die Reextraktion des Extraktes durch Natriumsulfatlösungen (s. Kap. 5.4.2.6). Wie bereits von JUNG ET AL. gezeigt kann dies auch sehr gut mit Laugen wie NH_4OH oder NaOH erfolgen.^[79]

In industriellen Syntheseprozessen wie Fermentierung oder heterogenkatalysierter Partialoxidation ist es notwendig, Kohlenhydratcarbonsäuren in Gegenwart nicht umgesetzter Kohlenhydrate zu extrahieren. Hierzu wurde die Extraktion der Modellsubstanz D-Gluconsäure mit dem optimierten Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA in Gegenwart variabler D-Glucosezusätze durchgeführt. Die Anwesenheit von D-Glucose in der Feedlösung führt zu einer weiteren Steigerung der

Verteilungskoeffizienten bezüglich D-Gluconsäure auf über 7. Die Selektivität gegenüber der D-Glucose-Coextraktion $S_{\text{Säure/Glucose}}$ liegt dabei im gesamten Konzentrationsbereich über 14, d. h. die Verteilungskoeffizienten der D-Glucose-extraktion liegen um mehr als eine Größenordnung niedriger als die der Säure.

Zur Bestimmung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten der D-Gluconsäure-extraktion wurde auf Grund des besseren Koaleszenzverhaltens sowie niedriger gegenseitiger Löslichkeiten auf das Extraktionsmittelsystem 1-Hexanol/TOA ausgewichen. Unter der Annahme, dass der Reaktionsort an der Phasengrenze liegt, wurde in Rührzellenexperimenten gezeigt, dass der Stoffübertragungsprozess **transportlimitiert** ist. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde anschließend an Einzeltropfen die Gleichgewichtsverteilung ($K_{\text{Säure}} = 1,66$) und der zeitabhängige Stoffdurchgangskoeffizient bestimmt. Der **maximale Stoffdurchgangskoeffizient** nach kürzester experimentell zugänglicher Verweilzeit **beträgt $1,7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$** .

Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den in Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Extraktion von Wein-^[41], Salicyl-^[166] sowie Propansäure^[42] mit Trialkylamin/Alkohol-Systemen. Nach POPOSKA ET AL.^[41] ist bei der Extraktion von Weinsäure mit TOA/*iso*-Decanol/Kerosin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Abtransport (Diffusion) der Säure-Amin-Komplexe von der Phasengrenze in den Bulk der organischen Phase, d. h. der maßgebliche Stofftransportwiderstand der Säureextraktion liegt somit auf organischer Seite. Die via Rührzellenexperimente bestimmten Stoffdurchgangskoeffizienten lagen je nach Rührfrequenz in vergleichbarer Größenordnung zwischen $0,48 \times 10^{-5}$ und $1,1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen, soll im Folgenden ein prinzipieller Verfahrensvorschlag zur Isolation von D-Gluconsäure aus wässrigen Reaktionslösungen gemacht werden. Das entwickelte Verfahrenskonzept ist in Abb. 6-4 schematisch dargestellt. Zur Vereinfachung wurden die gegenseitigen Löslichkeiten von 1-Butanol und Wasser sowie die damit verbundenen Aufarbeitungsschritte nicht mit einbezogen.

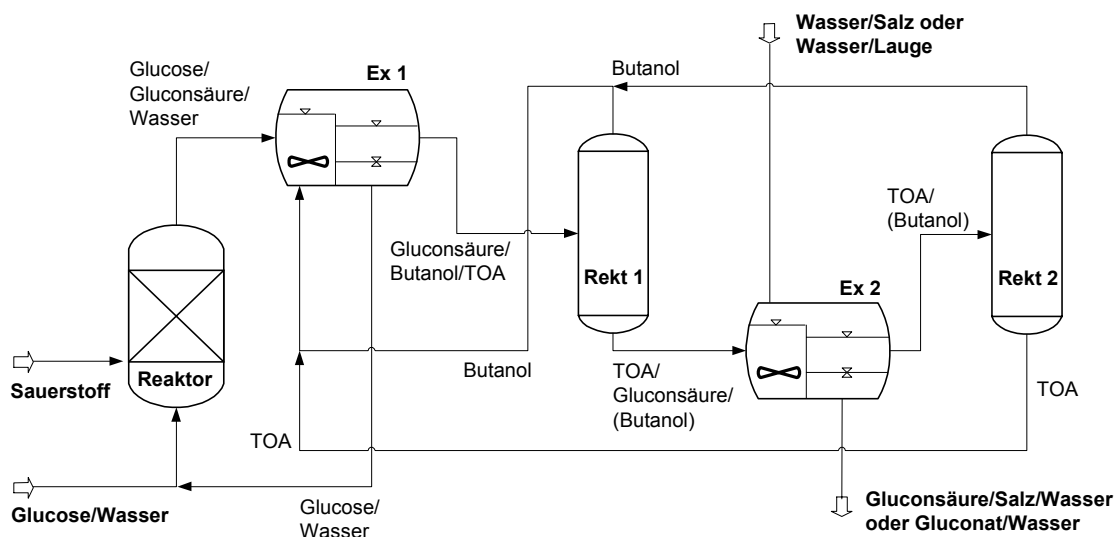


Abb. 6-4 Verfahrensvorschlag zur Extraktion von D-Gluconsäure aus wässrigen Reaktionslösungen.

Durch die Reaktivextraktion (**Ex 1**) mit dem Extraktionsmittelsystem 1-Butanol/TOA wird D-Gluconsäure aus der Reaktionslösung in die organische Phase überführt. Diese gelangt zur Abtrennung des Leichtsieders 1-Butanol in die Rektifikationskolonne (**Rekt 1**). In Realität wäre hier auch das azeotrope Gemisch aus 57,5 % (g g^{-1}) 1-Butanol und 42,5 % (g g^{-1}) Wasser, das unter Normaldruck bei 92,7 °C siedet, abzudestillieren und das Wasser auszuschleusen.^[174] Das Sumpfprodukt dieser ersten Rektifikation enthält D-Gluconsäure gelöst in TOA und restlichem 1-Butanol. Durch Reextraktion (**Ex 2**) mit wässriger Lauge oder Natriumsulfatlösung kann D-Gluconsäure in konzentrierter Form in eine wässrige Phase zurück geführt werden. Die verbleibende organische Phase, welche hauptsächlich aus TOA besteht, gelangt zur Entfernung restlicher Leichtsieder in eine weitere Rektifikationskolonne (**Rekt 2**). Abschließend wird das aufgearbeitete TOA wieder dem Extraktionsmittelkreislauf zugeführt.

Durch Einsatz des leistungsfähigen synergistischen Extraktionsmittelssystems 1-Butanol/TOA können stark hydrophile Kohlenhydratcarbonsäuren in Gegenwart von Kohlenhydraten extrahiert werden. Nach systematischer Variation der Prozessparameter konnten hohe, technisch relevante, Verteilungskoeffizienten und Selektivitäten erreicht werden. Die Substitution bestehender Stofftrennoperationen, wie Elektrodialyse, Ionenaustauschchromatographie oder Kristallisation der Salze, durch die Reaktivextraktion ist wie gezeigt möglich und stellt eine ökonomische Alternative dar.

6.5 Extraktive Trennung der Glucoseoxigenate

Im Rahmen dieser abschließenden Untersuchungen wurde überprüft, in wie weit sich die Ergebnisse der Gluconsäureextraktion mit 1-Butanol/TOA auf die Extraktion weiterer Glucoseoxigenate übertragen lassen. Als Modellsystem wurde ein praxisrelevantes Gemisch bestehend aus D-Glucuron-, D-Glucon- und D-Glucarsäure gewählt, welches in vergleichbarer Zusammensetzung bei einem heterogenkatalysierten Oxidationsprozess nach primärer Produktisolierung in der Mutterlauge anfällt.

Die erreichten Verteilungskoeffizienten für D-Glucuron-, D-Glucon- sowie D-Glucarsäure weisen überraschenderweise deutliche Abstufungen auf. Diese liegen, unabhängig davon, ob die Säuren als Reinsubstanzen oder in Mischung vorgelegt werden, jeweils im Bereich einer Zehnerpotenz. Gegenüber herkömmlichen Reaktivextraktionen, bei denen eine Isolierung von Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen möglich ist, kann durch Einsatz dieses Extraktionsmittelsystems gleichzeitig eine Auftrennung der drei Glucoseoxigenate in einem ökonomischen kontinuierlichen Verfahren erreicht werden.

Die Problematik der Phasenkoaleszenz kann, wie gezeigt, ebenfalls überwunden werden. Hierzu bietet sich der Zusatz eines Elektrolyten (z. B. 1000 ppm Natriumsulfat) oder als apparative Maßnahme der Einsatz von Faserbettkoaleszenzabscheidern mit Stahlfasern an. Bei einer technischen Realisierung des Verfahrens würde man letzterer Methode den Vorzug geben. Durch Temperaturerhöhung konnte dagegen keine signifikante Beschleunigung der Phasenseparation erreicht werden.

Im Folgenden wird ein erstes Verfahrenskonzept, das die kontinuierliche Trennung von D-Glucuron-, D-Glucon- und D-Glucarsäure via Reaktivextraktion erreicht, vorgestellt. Auf eine Darstellung der bereits im vorigen Kapitel beschriebenen Lösungsmittelrückgewinnung wird an dieser Stelle verzichtet.

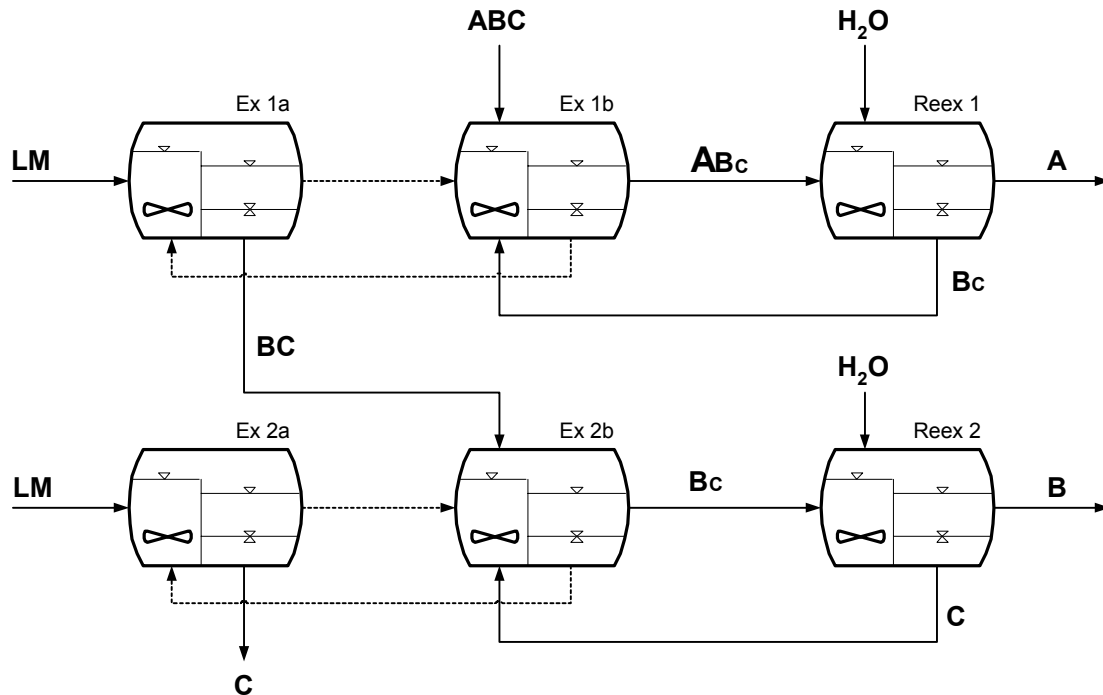


Abb. 6-5 Verfahrensvorschlag zur kontinuierlichen Trennung der Glucose-Oxidationsprodukte D-Glucarsäure (**A**), D-Gluconsäure (**B**) und D-Glucuronsäure (**C**) via kontinuierlicher Reaktivextraktion. Das Verhältnis der Buchstabengrößen veranschaulicht qualitativ die Konzentrationsverhältnisse der Säuren in den Strömen.

Wie in Abb. 6-5 skizziert, gelangt eine Mischung von D-Glucar- (**A**), D-Glucon- (**B**) und D-Glucuronsäure (**C**) in eine Mixer-Settler-Kaskade (**Ex 1a, b**). In dieser wird die organische Phase mit Glucarsäure angereichert und anschließend in **Reex 1** mit Wasser reextrahiert, um Reste an Glucon- und Glucuronsäure zu entfernen. Die wässrige Phase, die **Ex 1a, b** verlässt, gelangt in eine weitere mehrstufige Extraktion (**Ex 2a, b**). In dieser erfolgt die Trennung der Glucuronsäure von der Gluconsäure. Letztere wird ebenfalls durch eine Reextraktion (**Reex 2**) mit Wasser nochmals gereinigt. Als organisches Extraktionsmittel (**LM**) wird 1-Butanol/TOA eingesetzt sowie Wasser zur Reextraktion der organischen Phasen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Reaktivextraktion mit 1-Butanol/TOA stellt somit eine ökonomische Alternative zur Isolation und Trennung von Glucosecarbonsäuren dar. Durch die deutlichen Abstufungen der Verteilungskoeffizienten bleibt die Zahl der notwendigen Trennstufen gering. Der Einsatz der Reaktivextraktion ermöglicht die Isolierung und Separierung der sauren Glucose-Oxidationsprodukte selbst aus stark verdünnten wässrigen Lösungen.

7 Ausblick

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten **Dehydratisierungen von D-Fructose und D-Isomaltulose** in nahkritischem Wasser gelang es die potenziellen Zwischenprodukte HMF sowie GMF herzustellen. Auf Grund der niedrigen maximal erreichten Selektivitäten ($S_{\text{HMF}} = 39 \%$, $S_{\text{GMF}} = 5,5 \%$) ist ein ökonomisches Syntheseverfahren bislang jedoch nicht realisierbar. Faktoren wie die relativ hohen Rohstoffkosten sowie die unumgänglichen Masseverlusten bei der Dehydratisierung kommen erschwerend hinzu. Gelänge es HMF bzw. GMF hochselektiv bei technisch interessanten Umsätzen herzustellen, dann wären aus heutiger Sicht zahlreiche potenzielle Anwendungen in Bereichen der Spezialkunststoffe sowie der pharmazeutischen Industrie denkbar.

Nach diesen Untersuchungen zur Dehydratisierung von Kohlenhydraten in überkritischem Wasser scheint es sinnvoll, das Potenzial alternativer nah- und überkritischer Fluide wie Aceton oder Methanol zur Synthese von HMF bzw. GMF zu untersuchen. Da viele der zahlreichen Neben- und Folgereaktion im Falle der Dehydratisierung in nah- und überkritischem Wasser durch das Wasser selbst katalysiert werden, könnten diese bei Verwendung der alternativen Reaktionsmedien zurückgedrängt sein. Des Weiteren ist eine positive Beeinflussung der Gleichgewichtslage zu Gunsten der Dehydratisierungsprodukte durch den niedrigeren Wasseranteil zu erwarten. Außerdem könnten Produkt-Lösungsmittel-Assoziate stabilisierend wirken und Folgereaktionen unterdrücken. Auf Grund der weitaus tiefer liegenden Siedepunkte könnte sich auch die Aufarbeitung der Reaktionslösungen vereinfachen. Problematisch ist jedoch das in der Regel deutlich niedrigere Lösungsvermögen für Kohlenhydrate.

Die **Synthese von Kohlenhydratcarbonsäuren** in nahkritischem Wasser durch homogene Oxidation von Kohlenhydraten mit Salpetersäure gelang. Allerdings wurden auf Grund des breiten Produktspektrums nur mäßige Selektivitäten bezüglich der Kohlenhydratcarbonsäuren erreicht. In weiteren Untersuchungen sollten diesbezüglich die Möglichkeiten der homogenen sowie heterogenen Katalyse abgeschätzt werden.

Die **Isolierung der Kohlenhydratcarbonsäuren** durch Reaktivextraktion mit Hilfe des synergistischen Extraktionsmittelsystems 1-Butanol/TOA gelingt, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, außerordentlich gut und stellt somit eine ökonomische Alternative zu den derzeit angewandten Methoden der Produktisolierung dar. Dies gelingt selektiv, selbst in Gegenwart nicht umgesetzter Kohlenhydrate. Im Falle der Glucoseoxidation eignet sich die vorgestellte Reaktivextraktion neben der Produktisolierung auch zur Trennung der einzelnen Glucosecarbonsäuren.

Kohlenhydratcarbonsäuren stellen im Gegensatz zu den potenziellen Zwischenprodukten wie z. B. HMF bereits wertvolle Spezialprodukte mit zahlreichen Anwendungen in Bereichen der Tensid-, Lebensmittel- sowie pharmazeutischen Chemie dar. Da in ihren enzymatischen oder heterogenkatalysierten Syntheseprozessen oftmals sehr gering konzentrierte Produktlösungen erhalten werden, fallen die Kosten zur Produktisolierung besonders stark ins Gewicht. Auf Grund dessen stellt die in dieser Arbeit untersuchte Reaktivextraktion eine alternative ökonomische sowie ökologische Methode der Produktisolierung dar. Die Extrahierbarkeit der verschiedenen Kohlenhydratcarbonsäuren kann jedoch stark variieren, weshalb detaillierte Untersuchungen an expliziten Stoffsystemen unabdingbar bleiben.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ Zuckerindustrie, *Weltzuckerproduktion für den Zeitraum 1995/96 - 1997/98*, Berlin, **1998**, 123, 473.
- ² Lichtenthaler, F. W.; *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 69-89.
- ³ Rapp, K. M.; Daub, J. in *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie* (Eds. Eggersdorfer, M.; Warwel, S; Wulff, G.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1993**, S. 183-196.
- ⁴ Rapp, K. M.; *DOS 3*, **1987** (23. Jul.), 601, 281.
- ⁵ Richter, T; Vogel, H.; *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 90-93.
- ⁶ Kunz, M.; Puke, H.; Recker, C.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67, 836-842.
- ⁷ Zheng, X. Y.; Arai, Y.; Furuya, T.; *Trends Chem. Eng.* **1996**, 3, 205-217.
- ⁸ Schneider, G. M. in *Supercritical Fluids*, Kluwer Academic Publishers, **1994**, S. 739-757.
- ⁹ Antal, M. J. in *Phys. Chem. aqueous Syst., Proceedings of the 12th int. Conf. on the Properties of Water and Steam* (Ed. White, H. J.), Begell House, New York, **1995**, S. 24-32.
- ¹⁰ Streett, W. B. in *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions* (Ed. Paulaitis et al), Ann Arbor Science, **1983**, S. 3-30.
- ¹¹ Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Eckert, C. A.; Franck, E. U.; *C&En* **1991**, 26-38.
- ¹² Hilbert, R.; Tödheide, K.; Franck, E. U.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 636-643.
- ¹³ Franck, E. U.; *Angew. Chem.* **1961**, 73, 309-322.
- ¹⁴ Franck, E. U.; *Z. Phys. Chem.* **1988**, 269, 1107-1120.
- ¹⁵ Franck, E. U.; Roth, K.; *Disc. Faraday Soc.* **1967**, 43, 108-114.
- ¹⁶ Ohtaki, H.; Radnai, T.; Yamaguchi, T.; *Chemical Society Reviews* **1997**, 41-51.
- ¹⁷ Mizan, T.; Savage, P. E.; Ziff, R. M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 403-408.
- ¹⁸ Haar, L.; Gallagher, J. S.; Kell, G. S.; *NBS/NRC Wasserdampfatafel*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1988**.
- ¹⁹ Kuchling, H.; *Taschenbuch der Physik*, 14. Aufl., Fachbuchverlag, Leipzig, Köln, **1994**.
- ²⁰ Uematsu, M.; Franck, E. U.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, 9, 1291-1306.

- ²¹ Marshall, W. L.; Franck, E. U.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *10*, 295.
- ²² Boock, L.; Wu, B.; LaMarca, C.; Klein, M.; Paspek, S.; *Chemtech* **1992**, 719-723.
- ²³ Lamb, W. J.; Hoffman, G. A.; Jonas, J.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6875-6880.
- ²⁴ *VDI-Wärmeatlas*, 4. Aufl., VDI Verlag, Düsseldorf, **1984**.
- ²⁵ Dudziak, K. H.; Franck, E. U.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1120-1128.
- ²⁶ Bröll, D.; Kaul, C.; Krämer, A.; Krammer, P.; Richter, T.; Jung, M.; Vogel, H.; Zehner, P.; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180-3196.
- ²⁷ Savage, P. E.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 603-621.
- ²⁸ Hampe, M. J.; *Skriptum der Thermischen Verfahrenstechnik (I-III)*, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- ²⁹ Grasmann, P.; Widmer, F.; *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 2. Aufl., de Gruyter-Verlag, **1974**.
- ³⁰ Brdicka, R.; *Grundlagen der physikalischen Chemie*, 15. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 491-492.
- ³¹ Stefan, K.; Mayinger, F.; *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1992, Band 2.
- ³² Mersmann, A.; *Stoffübertragung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986.
- ³³ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1996**.
- ³⁴ Walter, J.; *Dissertation*, Technische Universität München, **1994**.
- ³⁵ Bart, H. J.; *Reactive Extraction*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2001**, S. 76.
- ³⁶ Imhof, A.; *Dissertation*, Technische Universität München, **1987**.
- ³⁷ Schügerl, K.; Hänsel, R.; Schlichting, E.; Halwachs, W.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1986**, *58(4)*, 308-317.
- ³⁸ Müller-Erlwein, E.; *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1998**.
- ³⁹ Joeris, K.; Scheper, T.; *Chem.-Ing.-Tech.* **2002**, *74(1-2)*, 56-59.
- ⁴⁰ Lewis, J. B.; *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 248-250.
- ⁴¹ Poposka, F. A.; Tomovska, R.; Prochazka, J.; *Bulg. Chem. Commun.* **1999**, *31(3-4)*, 433-445.
- ⁴² Vanni, M.; Baldi, G.; *Chem. Eng. Commun.* **1995**, *137*, 53-68.

- ⁴³ Roempp Lexikon der Chemie, 5. Aufl, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- ⁴⁴ Haverland, H.; *Dissertation*, Technische Universität Clausthal, **1994**.
- ⁴⁵ Mack, C.; *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- ⁴⁶ Jeffreys, G. V.; Davies, G. A. in *Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion* (Ed. Hanson, C.), Sauerländer Verlags AG, Aarau (Schweiz), **1974**, S. 481-570. Titel des Originalausgabe: *Recent Advances in Liquid-Liquid-Extraction* (Ed. Hanson, C.), Pergamon Press, Oxford, **1971**.
- ⁴⁷ Kragert, B.; *Dissertation*, Technische Universität Clausthal, **1989**.
- ⁴⁸ Berger, R.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1986**, 6, 449-456.
- ⁴⁹ Ritcey, G. M.; Ashbrook, A. W.; *Solvent extraction – principles and applications to metallurgy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 207-329.
- ⁵⁰ Blaß, E.; *DECHEMA-Monographien*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1989**, Band 114, S. 371-408.
- ⁵¹ Charles, G. E.; Mason, S. G. ; *J. Colloid. Sci.* **1960**, 15, 105-122.
- ⁵² Berger, R.; *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.* **1986**, Vol. III, S. 3-20.
- ⁵³ Berger, R. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1992**, Vol. B3, S. 1-61.
- ⁵⁴ Özgören; A, E.; *Untersuchung des Trennverhaltens von Flüssig-Flüssig-Dispersionen unter Elektrolyteinfluss* Studienarbeit RWTH Aachen, Lehrstuhl für thermische Verfahrenstechnik, **1996**.
- ⁵⁵ Kertes, A. S.; King, C. J.; *Biotechnol. Bioeng.* **1986**, 28, 269-282.
- ⁵⁶ King, C. J. in *Handbook of Extraction*, Wiley & Son, New York, **1983**, 567-573.
- ⁵⁷ Schügerl, K.; Degener, W.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1989**, 61, 796-804.
- ⁵⁸ Schierbaum, B.; Rosskopp, D.; Bröll, D.; Vogel, H.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1997**, 69, 519-523.
- ⁵⁹ Bröll, D.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **1996**.
- ⁶⁰ Schierbaum, B.; *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- ⁶¹ Marr, R.; Bart, H. J.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1982**, 2, 119-129.
- ⁶² Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K. H.; *Industrielle anorganische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1986**, S. 597 ff.
- ⁶³ Vachtova, J.; Heyberger, A.; Mrnka, M.; Prochazka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2028-2035.

- ⁶⁴ Radzio, K.; Prochaska, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 233, 211-218.
- ⁶⁵ Abishera, Z. S.; Blaida, I. A.; Ponomareva, E. I.; Kasymova, A. S. in *Process Metallurgy, Solvent Extraction 1990* (Ed. Sekine, T.), Elsevier, New York, **1992**, Vol. 7A, S. 949-.
- ⁶⁶ Wojtech, B.; Mayer, M.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1985**, 57, 134-136.
- ⁶⁷ Hauer, E.; Marr, R.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1991**, 8, 809-816.
- ⁶⁸ Schmidt, V. S.; Mezhev, E. A.; *Russ. Chem. Rev.* **1965**, 34, 584-599.
- ⁶⁹ Reichardt, C.; *Solvents and solvents effects in organic chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1988**.
- ⁷⁰ Sykes, P.; *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1988**, S. 76 ff.
- ⁷¹ Ricker, M.; *Dissertation*, University of California at Berkeley, **1978**.
- ⁷² Hartl, J.; Marr, R.; *Sep. Sci. Tech.* **1993**, 28, 805-819.
- ⁷³ Tamada, J. A.; Kertes, A. S.; King, C. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1319-1326.
- ⁷⁴ Tamada, J. A.; Kertes, A. S.; King, C. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1327-1333.
- ⁷⁵ Hartl, J.; Marr, R.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1993**, 65, 810-818.
- ⁷⁶ Prochazka, J.; Heyberger, A.; Volaufova, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 2799-2807.
- ⁷⁷ Schierbaum, B.; Vogel, H.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1998**, 70(11), 1420-1424.
- ⁷⁸ Schierbaum, B.; Vogel, H.; *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22(1), 37-41.
- ⁷⁹ Jung, M.; Schierbaum, B.; Vogel, H.; *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23(1), 70-74.
- ⁸⁰ Jung, M.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **1997**.
- ⁸¹ Barrow, G. M.; Yerger, E. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5802-5806.
- ⁸² Ziegenfuß, H.; Maurer, G.; *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 102, 211-255.
- ⁸³ Kirsch, T.; Maurer, G.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1997**, 69(8), 1104-1108.
- ⁸⁴ Kirsch, T.; Maurer, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(5), 1722-1735.
- ⁸⁵ Yang, S. T.; White, S. A.; Hsu, S. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1335-1342.
- ⁸⁶ Schieweck, H.; Murnir, M.; Rapp, K. M.; Schneider, B.; Vogel, M. in *Carbohydrates as organic Raw Materials* (Ed. Lichtenthaler, F. W.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, S. 78-82.

- 87 Kunz, M. in *Inulin and Inulin containing Crops* (Ed. Fuchs, A.), Elsevier, New York, **1993**, S. 149-160.
- 88 Lewkowski, J.; *Naturowicza*, **2001**, 68, 90-136.
- 89 Daub, J.; Rapp, K. M.; Salbeck, J.; Schöberl, U. in *Carbohydrates as organic Raw Materials* (Ed. Lichtenthaler, F. W.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, S. 327-328.
- 90 Van Bekkum, H. in *Carbohydrates as organic Raw Materials* (Ed. Lichtenthaler, F. W.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, S. 289-311.
- 91 Heartjes, P. M.; Kok, G. J.; *Delft Progr. Rep.* **1974**, 1, 59-62.
- 92 Kuster, B. F. M.; *Starch/Stärke* **1990**, 42, 314-321.
- 93 Haworth, W. N.; Jones, W. G. M.; *J. Chem. Soc.* **1944**, 667-670.
- 94 Muntz, J. A.; Carroll, R. E.; *J. Biol. Chem.* **1960**, 235, 1258-1260.
- 95 Martin, T. (Episucres S. A., Erstein, France), DE 19619075A1, **1997**.
- 96 Descoutes, G.; Queneau, Y. in *Carbohydrates as organic Raw Materials IV, Proceedings of the fourth international Workshop* (Eds. Praznik, W.; Huber, A.), WUV Universitäts-Verlag, Wien, **1997**.
- 97 Antal, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N.; *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91-109.
- 98 Rapp, K. M. (Südzucker AG.), EP 0230250B1, **1987**.
- 99 El Hajj, T.; Masroua, A.; Martin, J.C.; Descotes, G.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 5, 855-860.
- 100 Vinke, P.; van Bekkum, H. in *Proceedings, 3rd Symposium on Inulin*, Wageningen, **1989**.
- 101 Luijkx, G. C. A.; van Rantwijk, F.; van Bekkum, H.; Antal, M. J.; *Carbohydr. Res.* **1995**, 272, 191-202.
- 102 Mednick, M. L.; *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 398-403.
- 103 Gibbs, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3964-3965.
- 104 Pigman, W.; Anet, E. F. L. J. in *The Carbohydrates* (Eds. Pigman, W.; Horton, D.), Academic Press, New York, **1972**, Vol. 1A, S. 165-194.
- 105 Kuster, B. F. M.; Temmink, H. M. G.; *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 185-191.
- 106 Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2888-2895.
- 107 Kuster, B. F. M.; van der Baan, H. S.; *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 165-176.
- 108 Kuster, B. F. M.; *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 177-183.

- ¹⁰⁹ Bonn, G.; Rinderer, M.; Bobleter, O.; *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, *4*, 67-77.
- ¹¹⁰ Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2025-2030.
- ¹¹¹ Laue, T.; Plagens, A.; *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**, S. 52-54.
- ¹¹² Gunter, G. C.; Langford, R. H.; Jackson, J. E.; Miller, D. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 974-980.
- ¹¹³ Mok, W. S. L.; Antal Jr., M. J.; Jones, J.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4596-4602.
- ¹¹⁴ Feather, M. S.; Harris, J. F.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1973**, *28*, 161-224.
- ¹¹⁵ Antal, M. J.; Mok, W. S. L. in *Research on Thermochemical Biomass Conversion* (Eds. Bridgwater, A. V.; Kuester, J. L.), Elsevier Applied Science, Phoenix, **1988**.
- ¹¹⁶ Moye, C. J.; Krzeminski, Z. S.; *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 258.
- ¹¹⁷ Lichtenthaler, F. W.; Martin, D.; Weber, T.; Schiweck, H. (Südzucker AG), DE 3936522, **1989**.
- ¹¹⁸ Mentech, J.; Beck, R.; Burzio, F. in *Carbohydrates as Organic Raw Materials II* (Ed. Descotes, G.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1993**, S. 185-201.
- ¹¹⁹ Röper, H.; *Starch/Stärke* **1990**, *42(9)*, 342-349.
- ¹²⁰ Mehltreter, C. L.; Alexander, B. H.; Rist, C. E.; *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2782-2784.
- ¹²¹ Reinefeld, E.; *Zucker* **1968**, *21*, 12.
- ¹²² Burzio, F.; Beck, R.; Elseviers, M.; Mentech, J.; EP 0517969, **1991**.
- ¹²³ Kunz, M.; Kowalczyk, J.; Erhardt, S. (Südzucker AG), EP 0731161, **1996**.
- ¹²⁴ Erhardt, S.; Kunz, M.; Munir, M. (Südzucker AG), DE 19542303, **1998**.
- ¹²⁵ Hustede, H.; Haberstroh, H.-J.; Schinzig, E. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1992**, Vol. A 12, 449-455.
- ¹²⁶ Sawyer, D. T.; *Chem. Rev.* **1964**, *69*, 633-643.
- ¹²⁷ Belitz, H. D.; Grosch, W.; Schieberle, P.; *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 5. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, **2001**, S. 249-.
- ¹²⁸ Buchta, K.; *Chem.-Ztg.* **1974**, *98 (11)*, 532-538.
- ¹²⁹ Vollhardt, C.; Peter, K.; *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1990**, S. 1116-1117.

- ¹³⁰ Koch, H.; Beck, R.; Röper, H.; *Starch/Stärke* **1993**, 45, 2-7.
- ¹³¹ Niewenhuizen, M. S.; Ebaid, A. H. E. F.; v. Duin, M.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H.; *Tenside Detergents*, **1984**, 21, 221-225.
- ¹³² Edey, L. A.; Meehan, G. V.; Richards, G. N.; *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10(1), 11-23.
- ¹³³ Dirkx, J. M. H.; van der Baan, H. S.; *J. Catal.* **1981**, 67, 1-13.
- ¹³⁴ Dirkx, J. M. H.; van der Baan, H. S.; *J. Catal.* **1981**, 67, 14-20.
- ¹³⁵ Heinen, A. W.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; *Carbohydr. Res.* **1997**, 304, 155-164.
- ¹³⁶ Wenkin, M.; Renard, C.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis, 1997)* **1997**, 110, 517-526.
- ¹³⁷ Wenkin, M.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M.; *4th World Congress on Oxidation Catalysis* **2001**, 363-368.
- ¹³⁸ van Bekkum, H.; Abbadi, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 97(2), 111-118.
- ¹³⁹ Kunz, M.; Puke, H.; Recker, C.; Scheiwe, L.; Kowalzyk, J. (Südzucker AG), DE 43 07 388 A1, **1993**; EP 0 651 734 B1, **1994**; WO 94/20448, **1994**; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 56411q.
- ¹⁴⁰ Recker, C.; *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- ¹⁴¹ Kohlstrung, R.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **1997**.
- ¹⁴² Lehmann, J.; *Chemie der Kohlenhydrate*, 1. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1976**, S. 85-88.
- ¹⁴³ Collins, P.; Ferrier, R.; *Monosaccharides*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester (England), **1995**, S. 126-148 und 311-319.
- ¹⁴⁴ Combes, C. L.; Birch, G. G.; *Food Chem.* **1988**, 27(4), 283-298.
- ¹⁴⁵ Mitchell, R. E.; Duke, F. R.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, 172(7), 129-138.
- ¹⁴⁶ Sawyer, D. T.; Bagger, J. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5302-5306.
- ¹⁴⁷ Skibsted, L. H.; Kilde, G.; *Dan. Tidsskr. Farm.* **1971**, 45(9), 320-324.
- ¹⁴⁸ Mai, S.; *Zh. Obshch. Khim. (engl. Ed.)* **1956**, 26, 3575.
- ¹⁴⁹ Haug, A.; *Acta Chem. Scan.* **1961**, 15, 950.
- ¹⁵⁰ Jander, G.; Blasius, E.; *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **1989**.
- ¹⁵¹ Bulica, J.; Prochazka, J.; *Chem. Eng. Sci.* **1976**, 31, 137-146.
- ¹⁵² Twrdy, H.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **1998**.

- ¹⁵³ Fischer, K.; *Angew. Chem.* **1935**, 48(26), 394-397.
- ¹⁵⁴ Scholz, E.; *Karl-Fischer-Titration*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1984**.
- ¹⁵⁵ Riedel-de Haën Laborchemikalien GmbH, *Hydranal-Praktikum*, Firmenschrift, Seelze, **1999**.
- ¹⁵⁶ Näser, K. H.; *Physikalisch-chemische Messmethoden*, VEB Leipzig, **1972**, S. 121-123.
- ¹⁵⁷ Aced, G.; Möckel, H. J.; *Liquidchromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, S. 95-97.
- ¹⁵⁸ Interaction Chromatographie Inc.; *Instruction Manual for ION-300 Organic Acids Column*, Firmenschrift, San Jose CA, **1991**.
- ¹⁵⁹ Hirth, J.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- ¹⁶⁰ Engelhardt, H.; *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1977**, S. 68-72
- ¹⁶¹ Unger, K. K.; *Handbuch der HPLC*, GIT-Verlag, **1989**, Band 1, S. 84-85
- ¹⁶² Solbrig-Lebuhn, H.; *Zuckerind.* **1992**, 117(12), 979-983.
- ¹⁶³ Dionex Inc.; *CarboPac PA-100 Column for Oligosaccharide Analysis*, Firmenschrift.
- ¹⁶⁴ Haar, L.; Gallagher, J. S.; Kell, G. S.; *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1988**.
- ¹⁶⁵ Richter, T.; *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- ¹⁶⁶ Schlichting, E.; Halwachs, W.; Schugerl, K.; *Chem. Eng. Commun.* **1987**, 51, 193.
- ¹⁶⁷ Bart, H. J.; Marr, R.; Bauer, A.; *Chem.-Ing.Tech.* **1989**, 61, 941-948.
- ¹⁶⁸ Bicker, M.; *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- ¹⁶⁹ Mok, W. S. L.; Antal, M. J.; *Ind. Eng. Che. Res.* **1992**, 31, 94-100.
- ¹⁷⁰ Kuchlin, A. Th.; Boeseken, J.; *Rec. Trav. Chim.* **1928**, 47, 1011-1026.
- ¹⁷¹ Glattfeld, J. W. E.; Gershon, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2013-2015.
- ¹⁷² San-Martin, M.; Pazos, C.; Coca, J.; *J. Chem. Tech. Biotech.* **1992**, 54, 1-6.
- ¹⁷³ Roos, M.; Szitkai, Z.; Bart, H. J.; *Proceed. CHISA' 98*, **22.-28.8.1998**, Prag, Tschechien.
- ¹⁷⁴ Smith; Bonner; *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 41, 2867.

9 Anhang

9.1 Herstellerverzeichnis

9.1.1 Chemikalien

Substanz	Summenformel	Molmasse $M / \text{g mol}^{-1}$	Hersteller	Reinheit / Gehalt
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44,05	Acros Organics	99,5 %
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Riedel-de-Haen	99 %
Ameisensäure	CH_2O_2	46,03	Acros Organics	> 99 %
1-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	Riedel-de-Haen	> 99 %
2-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	Condea	> 98 %
1,3-Dihydroxyacetone (dimersiert)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	Acros Organics	98 %
Erythrose	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$	120,10	Acros	85 %
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	Riedel-de-Haen	> 99 %
Ethylacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	Fluka Chemie	> 99,5 %
D-Fructose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	Acros Organics	> 98 %
Furandicarbonsäure (FDA)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$	156,08	Südzucker	> 90 %
Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	96,08	Acros Organics	> 99 %
D-Glucarsäure (aus Monokalium-D- saccharat, gesäult über Amberlite IR-120)	$(\text{KC}_6\text{H}_9\text{O}_8)$	(248,24)	(Sigma-Aldrich)	(99 %)
D-Gluconsäure- δ -lacton	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	178,14	Acros Organics	> 99 %
D-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	Fluka Chemie	> 99 %
D-Glucuronsäure- γ -lacton	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176,12	Sigma-Aldrich	> 99 %
Glucosyloxymethylfurfural	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	288,94	Südzucker	> 90 %
Glycerinaldehyd	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	116,12	Acros Organics	> 98 %
1-Hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102,18	Merck	98 %
Hydroxyacetone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	Fluka Chemie	~ 95 %
5-Hydroxymethylfurfural	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	126,11	Südzucker	> 95 %
iso-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	Acros Organics	99 %
D-Isomaltulose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342,99	Südzucker	> 98 %
Kaliumnitrat	KNO_3	101,11	Merck	99 %
2-Keto-D-gluconsäure (aus Calcium-2-keto-D- gluconat, gesäult über Amberlite IR-120)	$(\text{CaC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{14} \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$	(462,38)	(Fluka Chemie)	(99 %)

Chemikalien (Fortsetzung)

Substanz	Summenformel	Molmasse $M / \text{g mol}^{-1}$	Hersteller	Reinheit / Gehalt
Lävulinsäure	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	116,11	Acros Organics	> 98 %
Magnesiumsulfat	MgSO_4	120,37	Acros	> 99 %
Methanol	CH_4O	32,04	Roth	> 99,9 %
Methylglyoxal	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	72,06	Acros Organics	40 %
Methylisobutylketon (MIBK)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100,16	Fluka Chemie	99
Milchsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90,08	Riedel-de-Haen	80 %
N,N-Dibutylacetamid (DBA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$	172,30	eigene Synthese	> 95 %
N,N-Dibutylformamid (DBF)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$	157,26	BASF	> 98 %
Natriumchlorid	NaCl	58,44	Merck	> 99,5 %
Natriumhydroxid	NaOH	40,00	Roth	99 %
Natriumsulfat	Na_2SO_4	142,04	Acros Organics	99 %
1-Octanol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	130,23	Henkel	99,5 %
1-Pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	88,15	Acros Organics	> 99 %
Salpetersäure	HNO_3	63,01	Riedel-de-Haen	65 %
Salzsäure	HCl	36,46	Merck	25 %
Schwefelsäure Tritrisol [®] zur Maßanalyse	H_2SO_4	98,08	Merck	1 N
Tri- <i>n</i> -hexylamin (TOA)	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$	269,52	Fluka Chemie	> 97 %
Tri- <i>n</i> -octylamin (TOA)	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$	353,66	Acros Organics	98 %
Wasserstoffperoxidlösung	H_2O_2	34,01	Degussa	~ 35 %
Zinksulfat	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	179,45	Merck	> 99 %
Amberlite [®] IR-120	Kationenaustauscher (H^+)		Fluka Chemie	
Hydranal [®] Composite 5	für Karl-Fischer-Analytik		Riedel-de-Haen	
KF Eichstandard 5,00	für Karl-Fischer-Analytik		Riedel-de-Haen	

9.1.2 Geräte

Kontinuierliche Hochdruckströmungsrohrapparatur

Gerät	Hersteller	Typ
Waagen	Sartorius	LC 6200
Hochdruckpumpen	Orlita	MhS 15/5
Blasen-Pulsationsdämpfer	Flowguard Prozesstechnik	HG-10-500-EPT
H ₂ O ₂ -Zersetzungsreaktor	HIP / PTG Pressure Technology	
Widerstandsheizung	Burmeister	Ringkerntrafo
Heizband	Horst	200 W m ⁻¹
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Rohröfen	Horst	Zone 1 / 2: 1,6 / 2 kW
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Pneumatisches Regelventil	Badger Meter Europa	RECO-PN 70 MPa; Trim P8 titannitriert
Phasenseparator	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kryostat	Engmann	
Vakuumpumpe	Leybold - Heraeus	
Drucksensor	Burster Präzisionsmeßtechnik	8201-5800
Druckregler	Eurotherm	
Temperaturregler	Eurotherm	
Gaszähler	Schlumberger Rombach	
Thermoelemente	Temperatur Messelemente Hettstedt	
Steuerungssoftware	Intelligent Instrumentation	Visual Designer 4.0
Leitfähigkeitsmeßzelle	WTW	
Inconel [®] 625	BIBUS Inco Alloys Germany	
Hochdruckrohrleitungen, Hochdruckfittings, Berst- scheibe, Hochdruckventile, Hochdruckfilter	HIP / PTG Pressure Technology	
Manometer, Adapter Verschraubungen, Schlauch, Druckminderer,	Riegler & Co	
Ventile, Fittings, Filter, Überströmventile, Kugel- hähne Rückschlagventil,	B.E.S.T. Ventil + Fitting	
IR- Absorptionsmessgerät	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Uras 14
O ₂ Analysator (elektrochemisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Sauerstoffsensor- Modul
O ₂ Analysator (magnetomechanisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Magnos 16

Einzeltröpfenextraktionsapparatur

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
Messzelle	TU Darmstadt & Bayer AG	Eigenbau
Spritzendispenser	Hamilton	MicroLab 541C
Schwebekörpervolumenstrommessgerät	Rota Yokogawa	
Datenerfassungssoftware	National Instruments	Labview 5.0

Ionenausschlusschromatographie

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
Autosampler	Spark, Holland	Marathon
Entgaser		
HPLC Pumpe (isokratisch)	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 210
Probeninjektionsventil	Rheodyne	7010
Probenschleife	CS-Chromatographie Service GmbH	20 µL
Brechungsindexdetektor	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 350 RI
Säulenofen	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Trennsäule	Interaction Chromatography Inc.	ION-300 H ⁺
AD-Wandler als PC-Einsteckkarte	Varian Deutschland GmbH	
Datenerfassungssoftware	Varian Deutschland GmbH	Star Workstation 5.31
HPLC-Zubehör, Edelstahlkapillaren	CS-Chromatographie Service GmbH	

Anionenaustauschchromatographie

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
Autosampler	Jasco Chromatography Inc.	851 AS
HPLC Pumpe (gradient)	Dionex Inc.	GS 50
Probeninjektionsventil	Rheodyne	7010
Probenschleife	CS-Chromatographie Service GmbH	25 µL
Elektrochemischer Detektor	Dionex Inc.	ED50
Trennsäule (inkl. Vorsäule)	Dionex Inc.	CarboPac PA 100
Datenerfassungssoftware	Dionex Inc.	PeakNet [®] 6 Chromatography Workstation

Karl-Fischer-Apparatur

Gerät	Hersteller	Typ / Spezifikation
KARL-FISCHER-System	Metrohm GmbH	633 mit Multidosimat 645 und Bürette E485

9.2 Dehydratisierung von D-Fructose

9.2.1 Allgemeines

Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der Strömungsrohrreaktoren

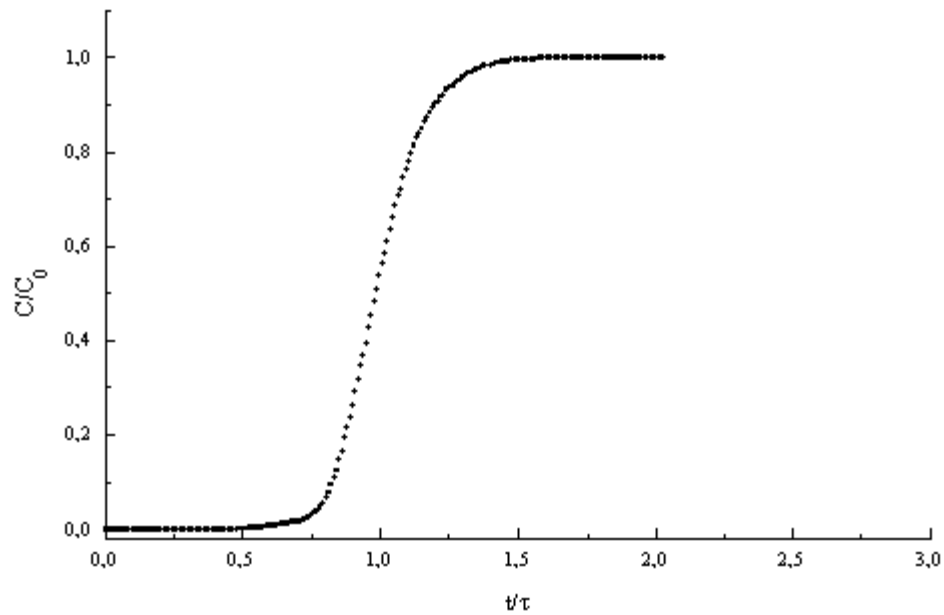


Abb. 9-1 Verweilzeitsummenkurve $S(t)$ für Reaktor C; 32 MPa; 10,12 g min⁻¹.

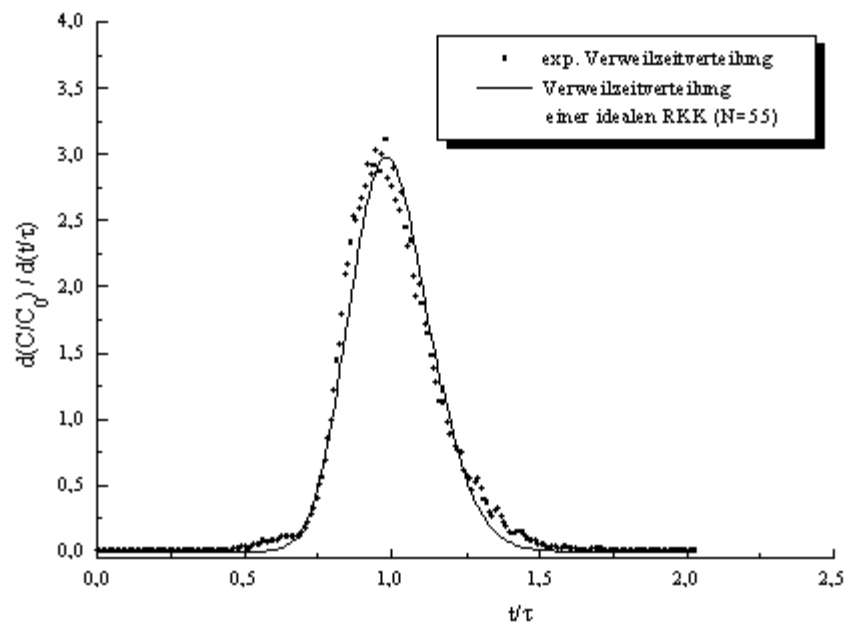


Abb. 9-2 Verweilzeitverteilungskurve $H(t)$ für Reaktor C; 32 MPa; 10,12 g min⁻¹.

9.2.2 Grafische Darstellung der Ergebnisse

Reaktantenkonzentrationen im Verweilzeitbereich 3...30 s

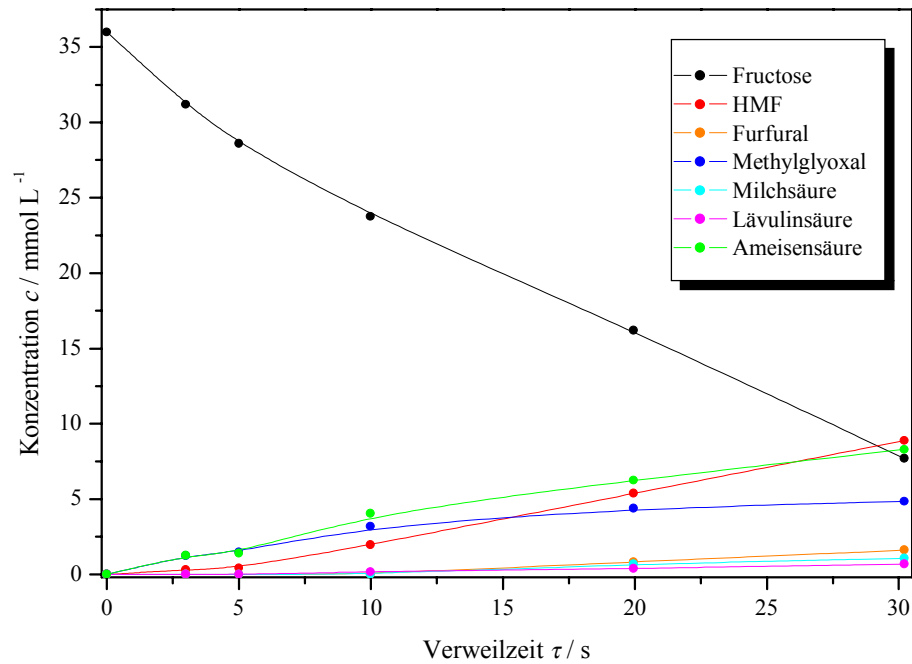


Abb. 9-3 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 250 °C und 25 MPa.

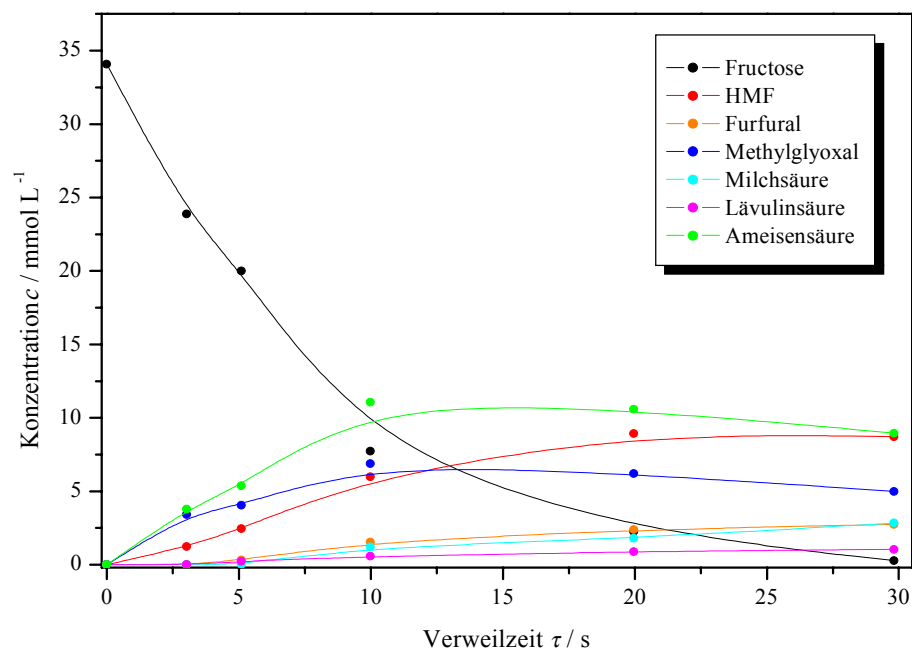


Abb. 9-4 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

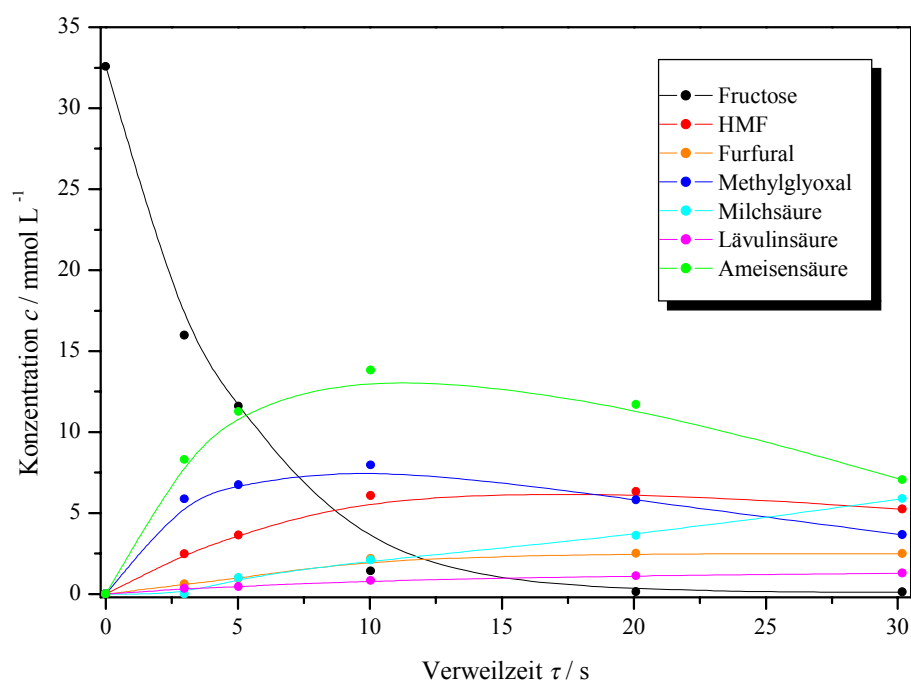


Abb. 9-5 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 300 °C und 25 MPa.

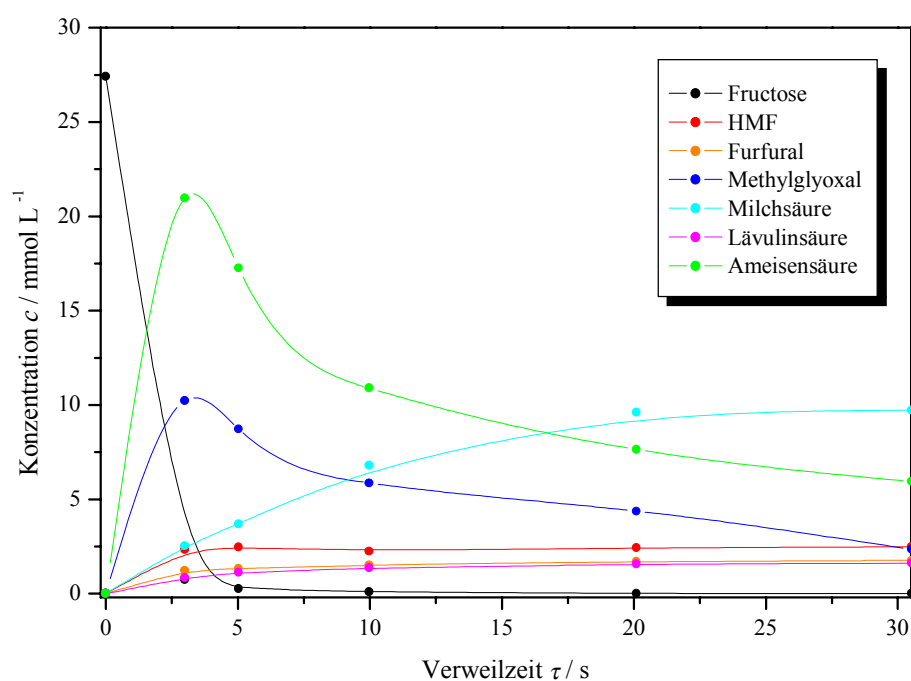


Abb. 9-6 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 350 °C und 25 MPa.

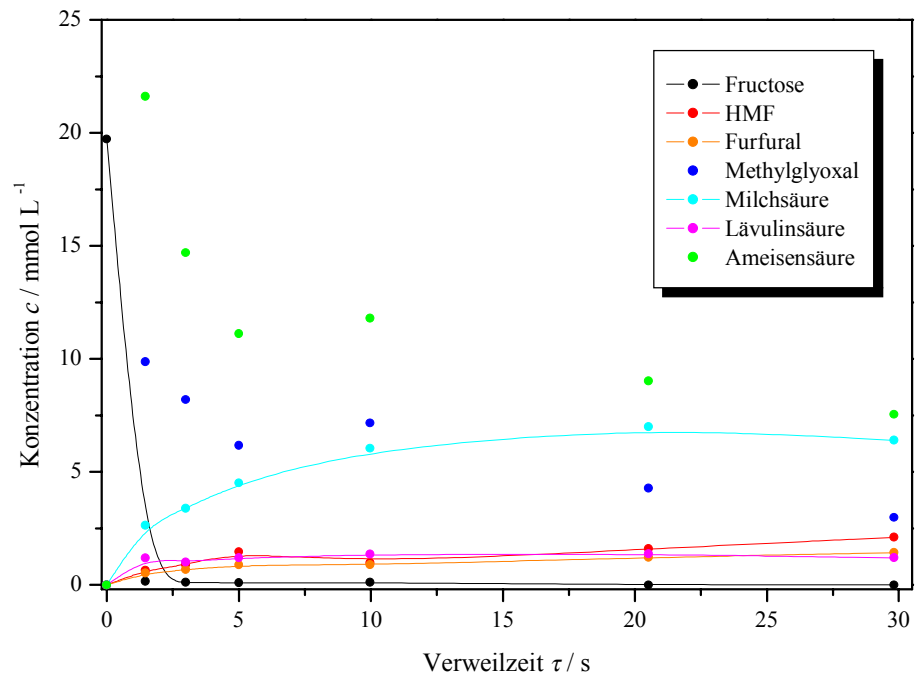


Abb. 9-7 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C und 25 MPa.

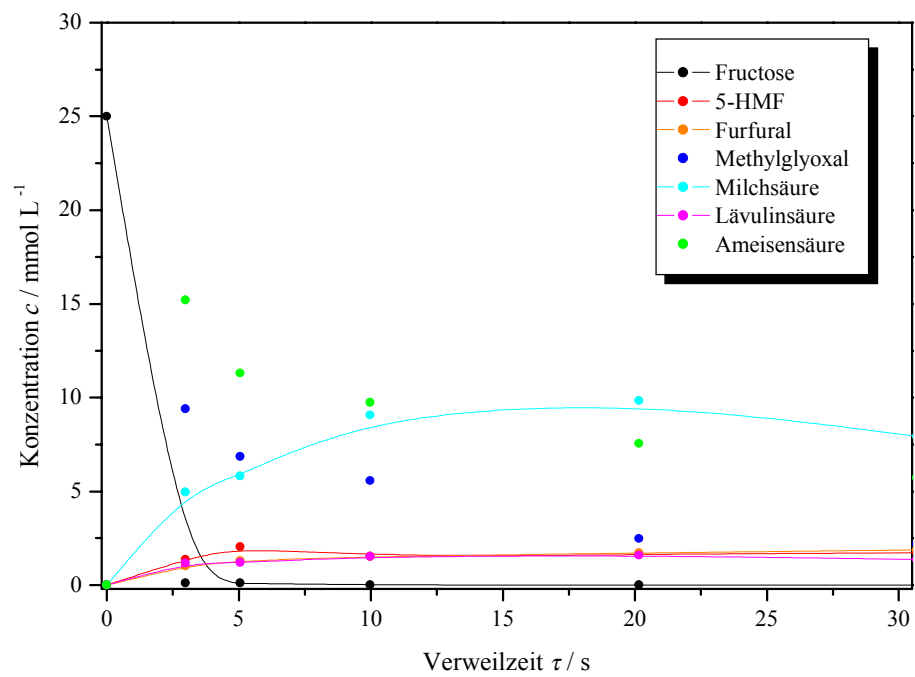


Abb. 9-8 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C und 35 MPa.

Reaktantenkonzentrationen im Verweilzeitbereich 45...180 s

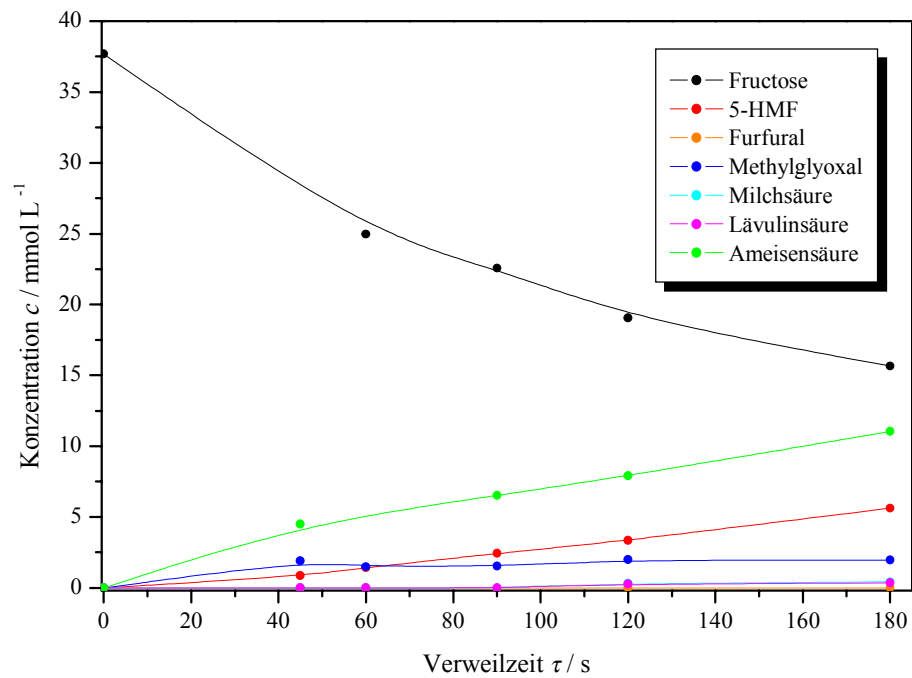


Abb. 9-9 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 220 °C und 25 MPa.

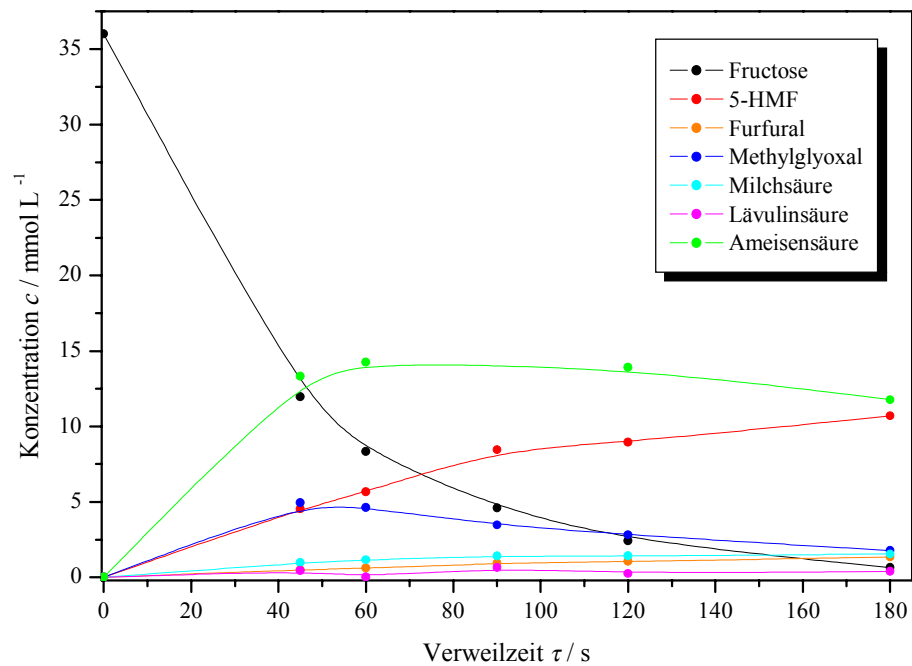


Abb. 9-10 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 250 °C und 25 MPa.

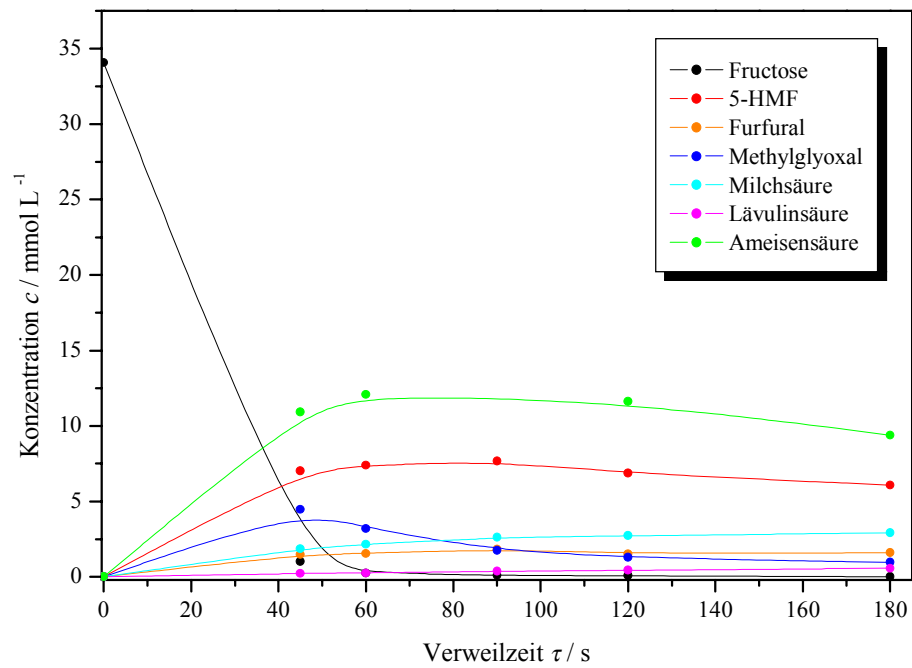


Abb. 9-11 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

Bestimmung der Aktivierungsenergie des Fructosezerfalls

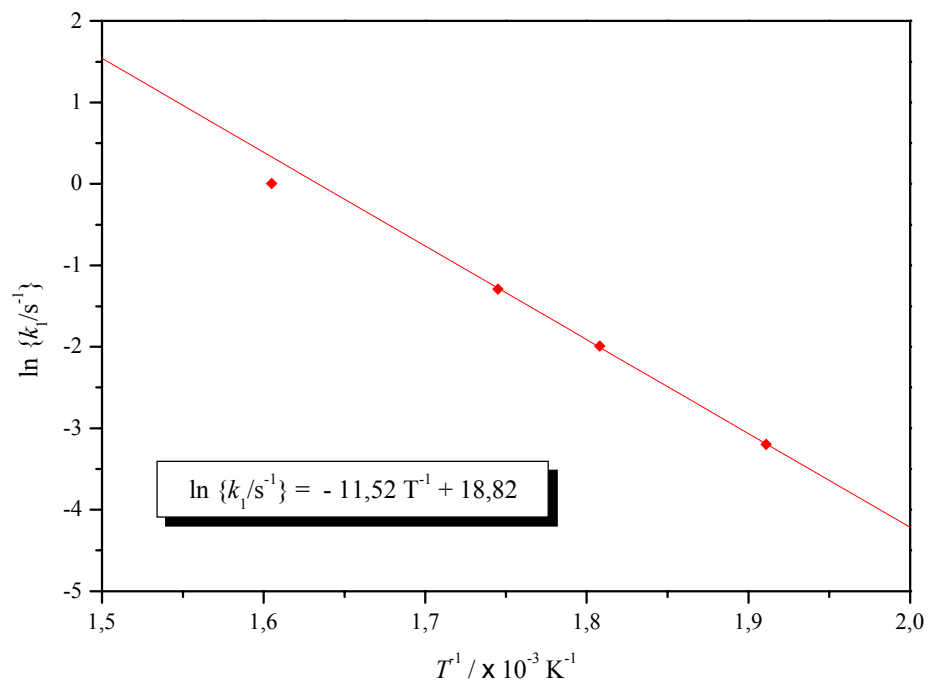


Abb. 9-12 ARRHENIUS-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Fructosezerfalls bei 25 MPa.

Umsatz der D-Fructose in Abhängigkeit der Verweilzeit

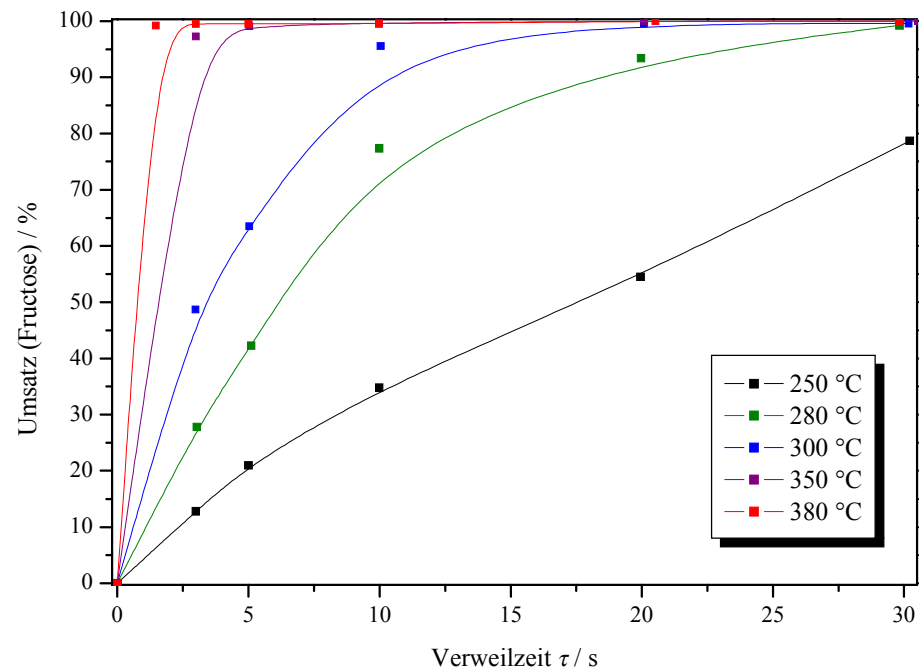


Abb. 9-13 Umsatzgrad der D-Fructose bei 25 MPa als Funktion der Verweilzeit zwischen 3 und 30 s.

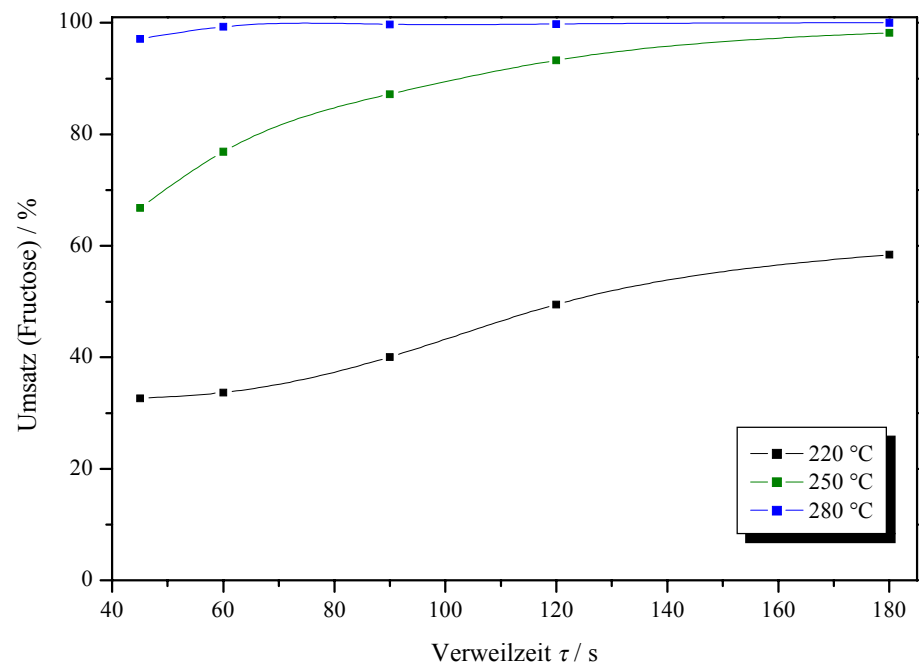


Abb. 9-14 Umsatzgrad der D-Fructose bei 25 MPa als Funktion der Verweilzeit zwischen 45 und 180 s.

Ausbeute bezüglich HMF in Abhängigkeit der Verweilzeit

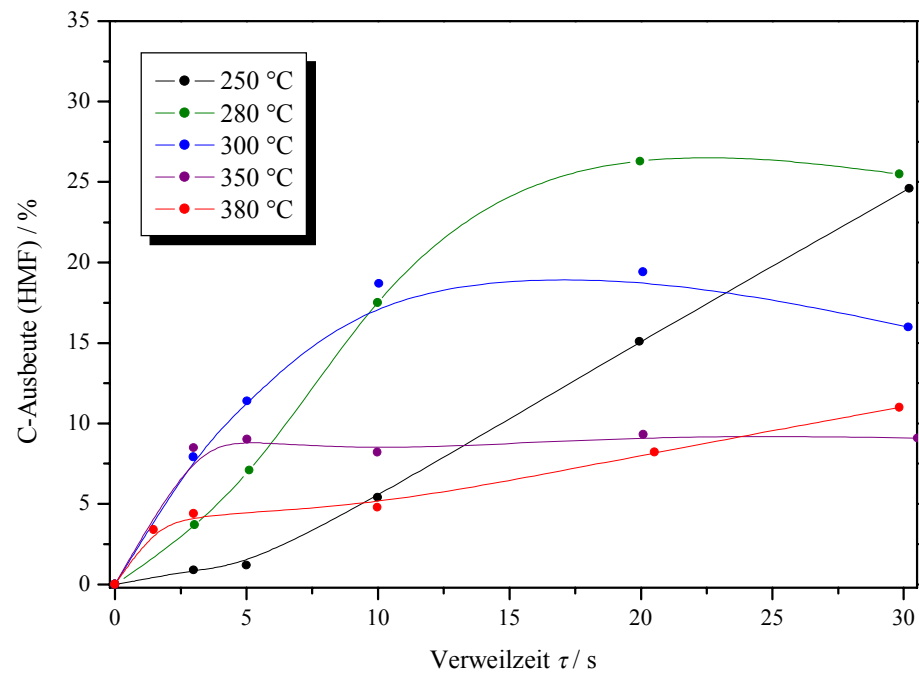


Abb. 9-15 Ausbeute bezüglich HMF bei 25 MPa als Funktion der Verweilzeit zwischen 3 und 30 s.

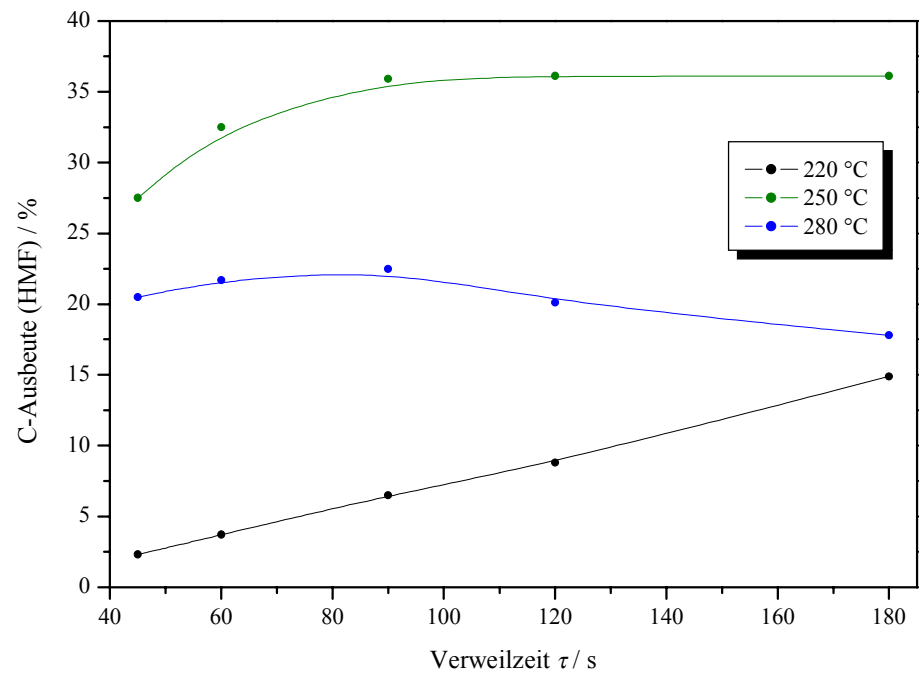


Abb. 9-16 Ausbeute bezüglich HMF bei 25 MPa als Funktion der Verweilzeit zwischen 45 und 180 s.

Temperaturabhängigkeit

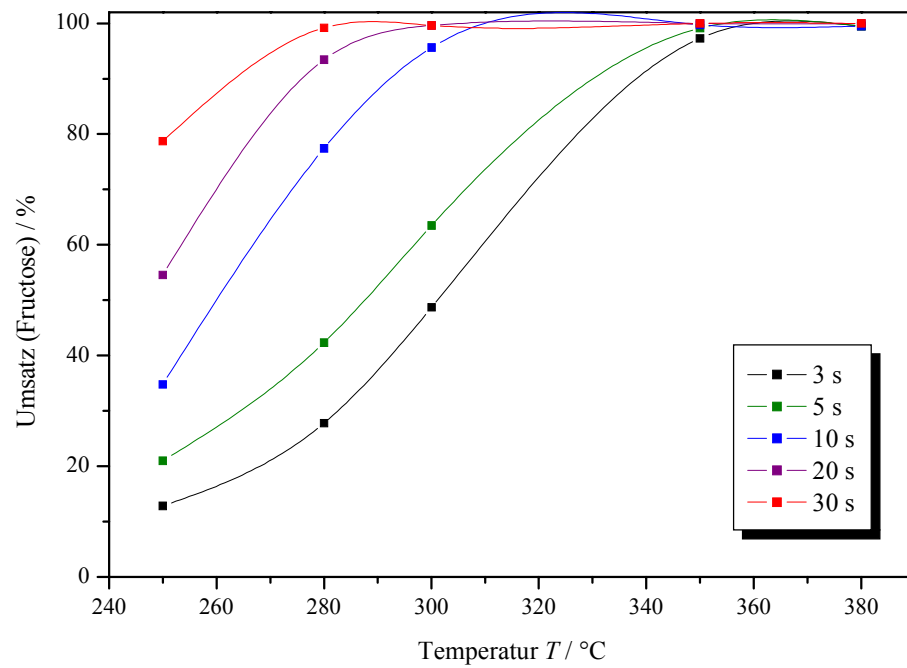


Abb. 9-17 Umsatzgrad der D-Fructose als Funktion der Temperatur bei 25 MPa.

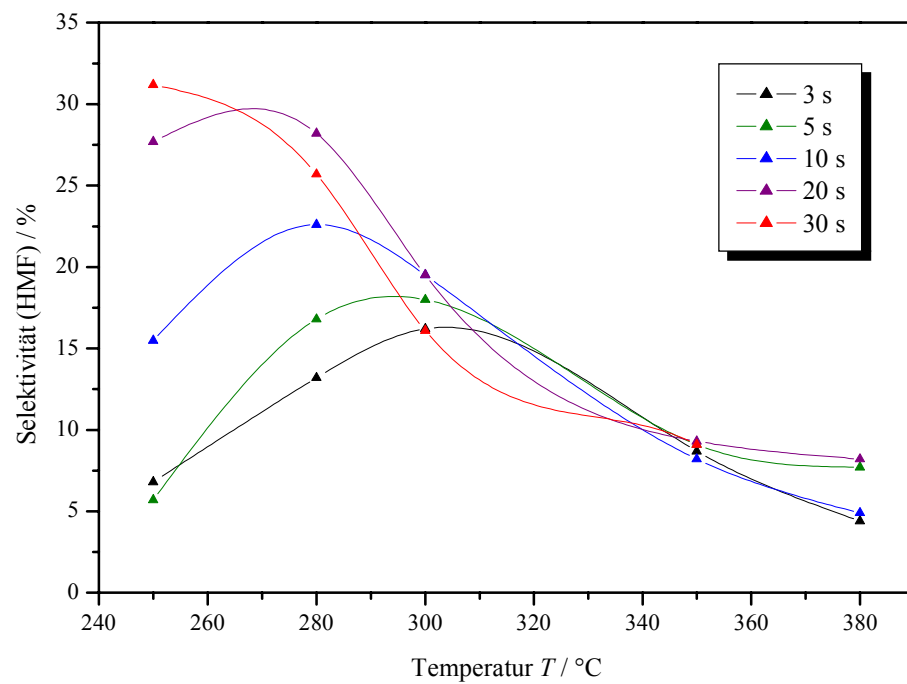


Abb. 9-18 Selektivität bezüglich HMF als Funktion der Temperatur bei 25 MPa.

Einfluss der Protonenkonzentration durch Zusatz von Essigsäure

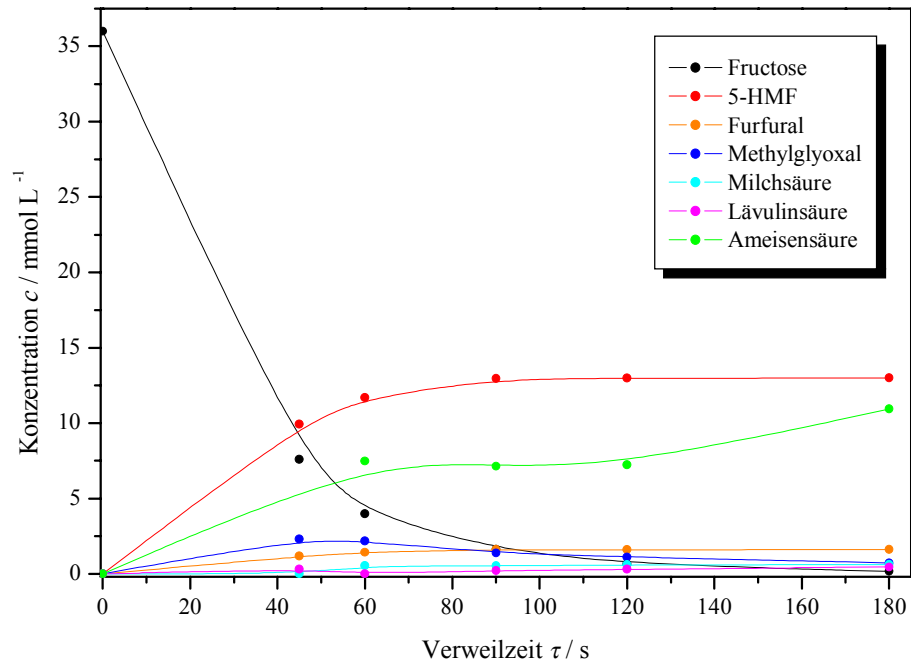


Abb. 9-19 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 250 °C und 25 MPa nach Zusatz von 200 mmol L⁻¹ Essigsäure.

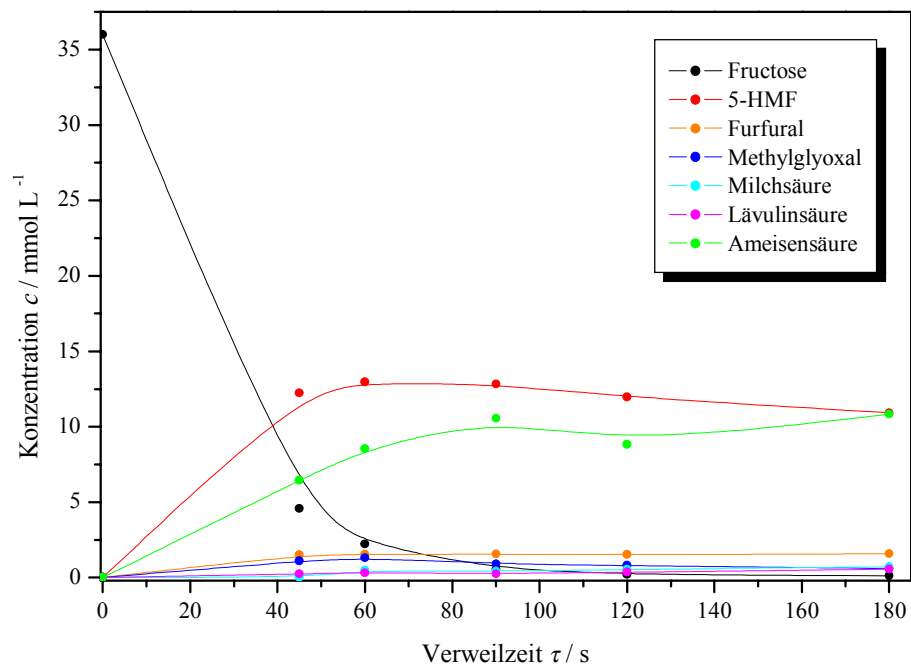


Abb. 9-20 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 250 °C und 25 MPa nach Zusatz von 500 mmol L⁻¹ Essigsäure.

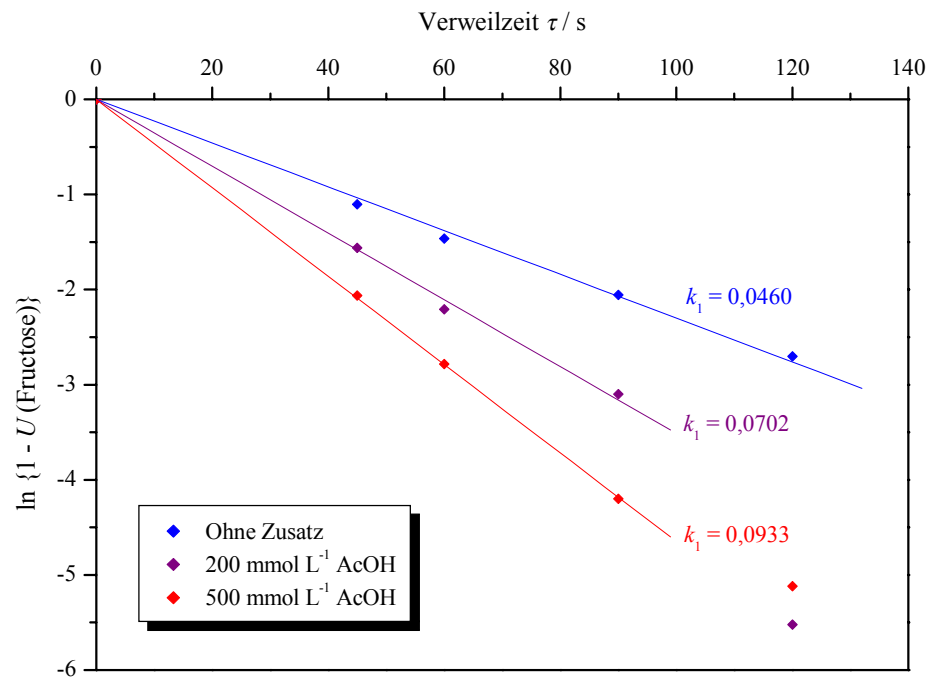


Abb. 9-21 Kinetische Auswertung des Fructosezerfalls unter Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ bei 250 °C und 25 MPa bei variabler Ausgangskonzentration an Essigsäure.

Elektrolyteinfluss

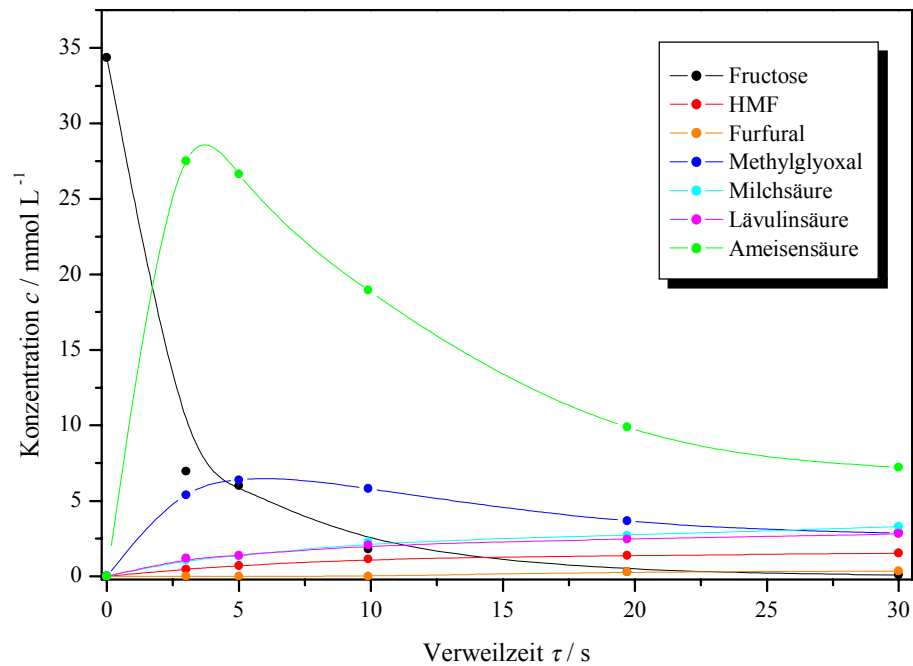


Abb. 9-22 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa nach Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Natriumsulfat; Ionenstärke $I = 8,45 \text{ mol L}^{-1}$.

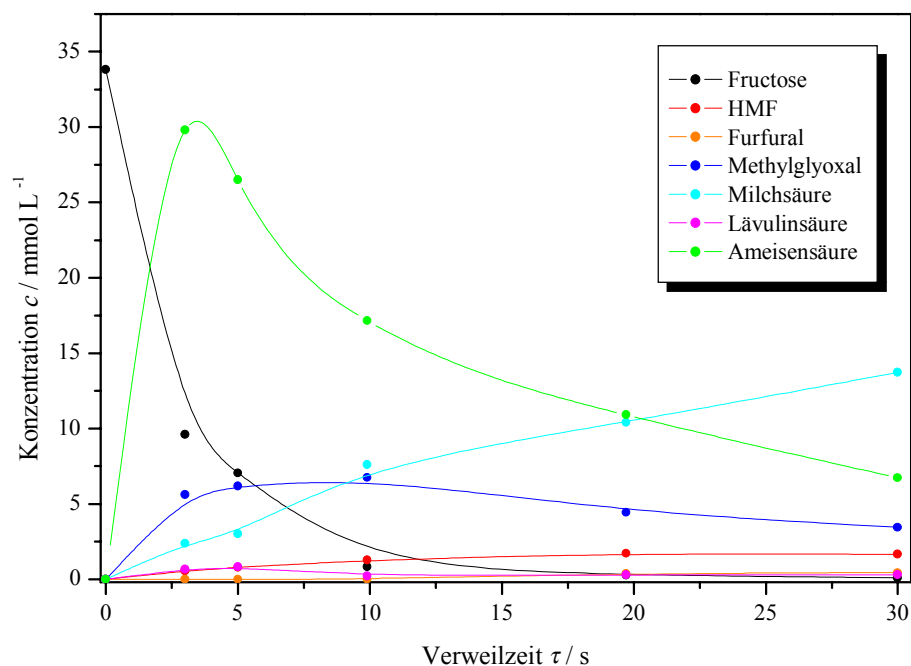


Abb. 9-23 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa nach Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Magnesiumsulfat; Ionenstärke $I = 13,29 \text{ mol L}^{-1}$.

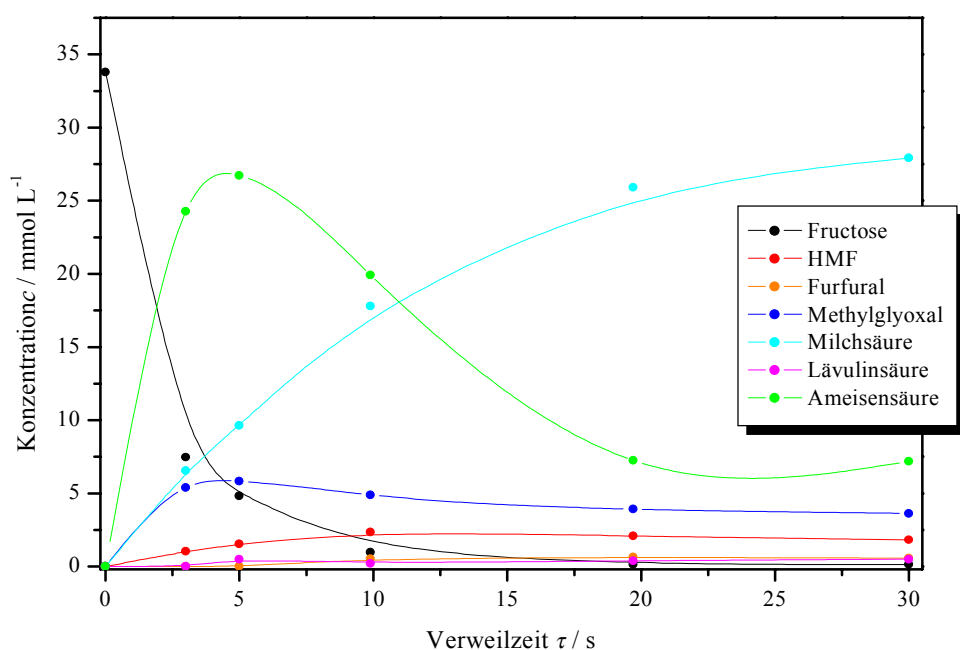


Abb. 9-24 Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa nach Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat; Ionenstärke $I = 8,92 \text{ mol L}^{-1}$.

9.2.3 Tabellarische Darstellung der Ergebnisse

Verweilzeit τ / s	Edukt		Produkte						
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose
	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
3,0	29,07	0,31	0,00	1,22	0,00	0,00	1,25	0,00	0,26
5,0	28,59	0,43	0,00	1,51	0,00	0,00	1,41	0,00	0,37
10,0	23,77	1,96	0,00	3,20	0,00	0,19	4,03	0,00	0,59
20,0	16,20	5,37	0,84	4,38	0,68	0,38	6,26	0,00	0,76
30,2	7,70	8,90	1,62	4,86	1,06	0,68	8,30	0,92	0,88
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %								
3,0	18,8	0,9	0,0	1,7	0,0	0,0	0,6	0,0	0,7
5,0	21,0	1,2	0,0	2,1	0,0	0,0	0,6	0,0	1,0
10,0	34,8	5,4	0,0	4,4	0,0	0,4	1,8	0,0	1,6
20,0	54,5	15,1	2,0	6,2	1,0	0,9	2,9	0,0	2,1
30,2	78,7	24,6	3,7	6,7	1,5	1,6	3,8	0,8	2,4
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %								
3,0	18,8	4,6	0,0	9,1	0,0	0,0	3,1	0,0	3,9
5,0	21,0	5,7	0,0	10,0	0,0	0,0	3,1	0,0	4,9
10,0	34,8	15,5	0,0	12,6	0,0	1,2	5,3	0,0	4,6
20,0	54,5	27,7	3,6	11,3	1,8	1,7	5,4	0,0	3,9
30,2	78,7	31,2	4,7	8,5	1,9	2,0	4,9	1,1	3,1

Tab. 9-1 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 250 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 3...30 s.

	Edukt	Produkte							
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
3,0	23,87	1,22	0,00	3,41	0,00	0,00	3,78	0,00	0,56
5,1	20,00	1,96	0,33	4,05	0,00	0,24	5,38	0,00	0,67
10,0	7,74	5,99	1,55	6,88	1,21	0,57	11,07	0,00	0,72
20,0	2,24	8,93	2,38	6,19	1,79	0,88	10,60	1,16	0,64
29,8	0,27	8,70	2,74	5,00	2,83	1,05	8,95	1,56	0,39
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %								
3,0	27,8	3,7	0,0	5,1	0,0	0,0	1,9	0,0	1,7
5,1	42,3	5,7	0,8	5,9	0,0	0,6	2,6	0,0	1,9
10,0	77,4	17,5	3,8	10,0	1,8	1,4	5,4	0,0	2,1
20,0	93,4	26,3	5,9	9,1	2,6	2,2	5,2	1,1	1,9
29,8	99,2	25,5	6,7	7,3	4,2	2,6	4,4	1,5	1,1
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %								
3,0	27,8	13,2	0,0	18,5	0,0	0,0	6,9	0,0	6,1
5,1	42,3	13,4	1,9	13,8	0,0	1,4	6,1	0,0	4,6
10,0	77,4	22,6	4,9	13,0	2,3	1,8	7,0	0,0	2,7
20,0	93,4	28,2	6,3	9,8	2,8	2,3	5,6	1,2	2,0
29,8	99,2	25,7	6,8	7,4	4,2	2,6	4,4	1,5	1,1

Tab. 9-2 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 280 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 3...30 s.

	Edukt	Produkte								
		Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	15,98		2,46	0,60	5,87	0,00	0,32	8,30	0,00	0,74
5,0	11,61		3,63	0,97	6,75	1,01	0,46	11,27	0,00	0,82
10,0	1,42		6,06	2,17	7,97	2,08	0,84	13,82	0,00	0,60
20,1	0,14		6,31	2,51	5,82	3,60	1,13	9,71	1,46	0,26
30,2	0,12		5,25	2,49	3,66	5,89	1,28	7,06	1,67	0,08
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %									
3,0	48,7		7,9	1,6	9,4	0,0	0,9	4,4	0,0	2,4
5,0	63,5		11,4	2,5	10,6	1,6	1,2	5,9	0,0	2,6
10,0	95,6		18,7	5,6	12,3	3,2	2,2	7,1	0,0	1,9
20,1	99,6		19,4	6,5	9,0	5,5	2,9	5,0	1,5	0,8
30,2	99,6		16,0	6,3	5,6	9,0	3,2	3,6	1,7	0,2
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %									
3,0	48,7		16,2	3,3	19,3	0,0	1,8	9,1	0,0	4,9
5,0	63,5		18,0	4,0	16,7	2,5	1,9	9,3	0,0	4,1
10,0	95,6		19,5	5,8	12,8	3,4	2,2	7,4	0,0	1,9
20,1	99,6		19,5	6,5	9,0	5,6	2,9	5,0	1,5	0,8
30,2	99,6		16,1	6,3	5,6	9,0	3,3	3,6	1,7	0,2

Tab. 9-3 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 300 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 3...30 s.

	Edukt	Produkte								
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose	
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	0,74	2,33	1,24	10,23	2,54	0,83	20,96	0,91	0,51	
5,0	0,25	2,47	1,32	8,73	3,69	1,12	17,27	1,07	0,38	
10,0	0,09	2,26	1,52	8,27	6,80	1,37	10,89	1,24	0,09	
20,1	0,00	2,44	1,70	4,38	9,60	1,57	7,64	1,01	0,00	
30,5	0,00	2,49	1,77	2,34	9,74	1,61	5,94	1,12	0,00	
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %									
3,0	97,3	8,5	3,8	18,7	4,6	2,5	12,8	1,1	1,9	
5,0	99,1	9,0	4,0	15,9	6,7	3,4	10,5	1,3	1,4	
10,0	99,7	8,2	4,6	15,0	12,4	4,1	6,6	1,5	0,3	
20,1	100,0	9,3	5,4	8,3	18,2	5,0	4,8	1,3	0,0	
30,5	100,0	9,1	5,4	4,3	17,9	4,9	3,6	1,4	0,0	
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %									
3,0	97,3	8,7	3,9	19,2	4,8	2,6	13,1	1,1	1,9	
5,0	99,1	9,1	4,0	16,1	6,8	3,4	10,6	1,3	1,4	
10,0	99,7	8,2	4,6	15,1	12,4	4,1	6,6	1,5	0,3	
20,1	100,0	9,3	5,4	8,3	18,2	5,0	4,8	1,3	0,0	
30,5	100,0	9,1	5,4	4,3	17,9	4,9	3,6	1,4	0,0	

Tab. 9.4 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 350 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 3...30 s.

Verweilzeit τ / s	Edukt	Produkte								
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose	
Konzentration c_i / mmol L ⁻¹										
3,0	0,11	1,38	1,01	9,39	4,95	1,17	15,20	1,27	0,17	
5,1	0,10	2,03	1,30	6,84	5,81	1,20	11,32	1,30	0,13	
10,0	0,00	1,53	1,52	5,57	9,08	1,53	9,74	0,95	0,00	
20,2	0,00	1,64	1,70	2,49	9,85	1,59	7,55	0,97	0,00	
30,7	0,00	1,73	1,89	2,19	7,93	1,37	5,72	1,02	0,00	
C-Ausbeute A_i / %										
Verweilzeit τ / s	U / %									
3,0	99,6	5,6	3,4	19,1	10,1	4,0	10,3	1,7	0,7	
5,1	99,6	8,2	4,4	13,9	11,8	4,1	7,7	1,8	0,5	
10,0	100,0	6,1	5,0	11,0	18,0	5,0	6,4	1,3	0,0	
20,2	100,0	6,6	5,7	5,0	19,9	5,4	5,1	1,3	0,0	
30,7	100,0	7,0	6,4	4,4	16,0	4,6	3,8	1,4	0,0	
Selektivität S_i / %										
Verweilzeit τ / s	U / %									
3,0	99,6	5,6	3,5	19,2	10,1	4,0	10,4	1,7	0,7	
5,1	99,6	8,3	4,4	13,9	11,8	4,1	7,7	1,8	0,5	
10,0	100,0	6,1	5,0	11,0	18,0	5,0	6,4	1,3	0,0	
20,2	100,0	6,6	5,7	5,0	19,9	5,4	5,1	1,3	0,0	
30,7	100,0	7,0	6,4	4,4	16,0	4,6	3,8	1,4	0,0	

Tab. 9-6 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 380 °C und 35 MPa; Verweilzeitbereich 3...30 s.

	Edukt	Produkte								
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose	
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
45,0	25,34	0,85	0,00	1,89	0,00	0,00	12,64	0,00	0,34	
60,0	24,96	1,41	0,00	1,49	0,00	0,00	6,53	0,00	0,39	
90,0	22,56	2,44	0,00	1,52	0,00	0,00	6,53	0,00	0,42	
120,0	19,04	3,33	0,00	1,98	0,31	0,25	7,90	0,00	0,52	
180,0	15,65	5,62	0,00	1,94	0,43	0,35	11,05	0,00	0,57	
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %								
45,0	32,7	2,3	0,0	2,5	0,0	0,0	5,6	0,0	0,9	
60,0	33,7	3,7	0,0	2,0	0,0	0,0	2,9	0,0	1,0	
90,0	40,1	6,5	0,0	2,0	0,0	0,0	2,9	0,0	1,1	
120,0	49,5	8,8	0,0	2,6	0,4	0,6	3,5	0,0	1,4	
180,0	58,4	14,9	0,0	2,6	0,6	0,8	4,9	0,0	1,5	
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %								
45,0	32,7	6,9	0,0	7,6	0,0	0,0	17,1	0,0	2,7	
60,0	33,7	11,1	0,0	5,9	0,0	0,0	8,6	0,0	3,1	
90,0	40,1	16,2	0,0	5,0	0,0	0,0	7,2	0,0	2,8	
120,0	49,5	17,8	0,0	5,3	0,8	1,1	7,1	0,0	2,8	
180,0	58,4	25,6	0,0	4,4	1,0	1,3	8,4	0,0	2,6	

Tab. 9-7 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 220 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 45...180 s.

	Edukt		Produkte						
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
45,0	11,96	4,54	0,50	4,92	0,96	0,44	13,32	0,96	0,67
60,0	8,32	5,66	0,59	4,61	1,15	0,00	14,25	0,51	0,68
90,0	4,59	8,45	0,93	3,47	1,40	0,65	20,10	0,71	0,75
120,0	2,40	8,94	1,04	2,81	1,40	0,26	13,90	1,05	0,67
180,0	0,65	10,70	1,34	1,78	1,55	0,38	11,76	1,20	0,57
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %								
45,0	66,8	12,6	1,2	6,8	1,3	1,0	6,2	0,9	1,9
60,0	76,9	15,7	1,4	6,4	1,6	0,0	6,6	0,5	1,9
90,0	87,2	23,5	2,2	4,8	1,9	1,5	9,3	0,7	2,1
120,0	93,3	24,9	2,4	3,9	1,9	0,6	6,4	1,0	1,9
180,0	98,2	29,7	3,1	2,5	2,2	0,9	5,4	1,1	1,6
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %								
45,0	66,8	18,9	1,7	10,2	2,0	1,5	9,2	1,3	2,8
60,0	76,9	20,4	1,8	8,3	2,1	0,0	8,6	0,6	2,5
90,0	87,2	26,9	2,5	5,5	2,2	1,7	10,7	0,7	2,4
120,0	93,3	26,6	2,6	4,2	2,1	0,6	6,9	1,0	2,0
180,0	98,2	30,2	3,2	2,5	2,2	0,9	5,5	1,1	1,6

Tab. 9-8 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 250 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 45...180 s.

Verweilzeit τ / s	Edukt	Produkte								
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose	
		Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
45,0	1,00	7,00	1,48	4,48	1,87	0,22	10,91	1,08	0,62	
60,0	0,25	7,40	1,55	3,20	2,16	0,26	12,09	1,10	0,46	
90,0	0,10	7,67	1,85	1,75	2,62	0,37	8,09	1,31	0,28	
120,0	0,07	6,84	1,53	1,27	2,73	0,43	11,60	1,24	0,19	
179,9	0,00	6,07	1,59	0,95	2,91	0,56	9,40	1,26	0,09	
		C-Ausbeute A_i / %								
Verweilzeit τ / s	U / %									
45,0	97,1	20,5	3,6	6,6	2,7	0,5	5,3	1,1	1,8	
60,0	99,3	21,7	3,8	4,7	3,2	0,6	5,9	1,1	1,4	
90,0	99,7	22,5	4,5	2,6	3,8	0,9	4,0	1,3	0,8	
120,0	99,8	20,1	3,8	1,9	4,0	1,1	5,7	1,2	0,6	
179,9	100,0	17,8	3,9	1,4	4,3	1,4	4,6	1,2	0,3	
		Selektivität S_i / %								
Verweilzeit τ / s	U / %									
45,0	97,1	21,2	3,7	6,8	2,8	0,5	5,5	1,1	1,9	
60,0	99,3	21,9	3,8	4,7	3,2	0,6	6,0	1,1	1,4	
90,0	99,7	22,6	4,5	2,6	3,9	0,9	4,0	1,3	0,8	
120,0	99,8	20,1	3,8	1,9	4,0	1,1	5,7	1,2	0,6	
179,9	100,0	17,8	3,9	1,4	4,3	1,4	4,6	1,2	0,3	

Tab. 9-9 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung bei 280 °C und 25 MPa; Verweilzeitbereich 45...180 s.

	Edukt	Produkte						
		5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure
Verweilzeit τ / s	Fructose	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹						
45,0	7,57	9,91	1,17	2,30	0,00	0,31	7,80	129,64
60,0	3,96	11,69	1,44	2,16	0,53	0,00	7,48	129,88
90,0	1,62	12,94	1,61	1,38	0,52	0,21	7,14	129,26
120,0	0,65	12,97	1,60	1,11	0,60	0,30	7,22	130,66
180,0	0,16	13,00	1,62	0,73	0,61	0,46	10,92	134,46
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %						
45,0	79,0	27,5	2,7	3,2	0,0	0,7	3,6	ist Zusatz
60,0	89,0	32,5	3,3	3,0	0,7	0,0	3,5	ist Zusatz
90,0	95,5	35,9	3,7	1,9	0,7	0,5	3,3	ist Zusatz
120,0	98,2	36,1	3,7	1,5	0,8	0,7	3,3	ist Zusatz
180,0	99,6	36,1	3,7	1,0	0,8	1,1	5,1	ist Zusatz
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %						
45,0	79,0	34,9	3,4	4,1	0,0	0,9	4,6	ist Zusatz
60,0	89,0	36,5	3,8	3,4	0,8	0,0	3,9	ist Zusatz
90,0	95,5	37,6	3,9	2,0	0,7	0,5	3,5	ist Zusatz
120,0	98,2	36,7	3,8	1,6	0,9	0,7	3,4	ist Zusatz
180,0	99,6	36,2	3,8	1,0	0,8	1,1	5,1	ist Zusatz

Tab. 9-10 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung nach Zusatz von 200 mmol L⁻¹ Essigsäure bei 250 °C und 25 MPa.

	Edukt	Produkte						
		5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure
Verweilzeit τ / s	Fructose	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹						
45,0	4,58	12,24	1,51	1,09	0,00	0,25	6,45	299,74
60,0	2,22	12,94	1,55	1,31	0,49	0,33	8,54	283,52
90,0	0,54	12,84	1,57	0,90	0,42	0,25	10,57	282,01
120,0	0,20	11,96	1,53	0,80	0,54	0,35	8,82	280,31
180,0	0,11	10,92	1,58	0,59	0,70	0,56	10,83	271,83
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %						
45,0	87,3	34,0	3,5	1,5	0,0	0,6	3,0	ist Zusatz
60,0	93,8	35,9	3,6	1,8	0,7	0,8	4,0	ist Zusatz
90,0	98,5	35,7	3,6	1,3	0,6	0,6	4,9	ist Zusatz
120,0	99,4	33,2	3,5	1,1	0,8	0,8	4,1	ist Zusatz
180,0	99,7	30,3	3,6	0,8	1,0	1,3	5,0	ist Zusatz
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %						
45,0	87,3	39,0	4,0	1,7	0,0	0,7	3,4	ist Zusatz
60,0	93,8	38,3	3,8	1,9	0,7	0,8	4,2	ist Zusatz
90,0	98,5	36,2	3,7	1,3	0,6	0,6	5,0	ist Zusatz
120,0	99,4	33,4	3,6	1,1	0,8	0,8	4,1	ist Zusatz
180,0	99,7	30,4	3,7	0,8	1,0	1,3	5,0	ist Zusatz

Tab. 9-11 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung nach Zusatz von 500 mmol L⁻¹ Essigsäure bei 250 °C und 25 MPa.

Verweilzeit τ / s	Edukt	Produkte							
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose
	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
3,0	6,97	0,47	0,00	5,40	1,10	1,18	27,51	0,00	1,16
5,0	6,02	0,71	0,00	6,40	1,35	1,39	26,67	1,15	1,20
9,9	1,81	1,15	0,00	5,80	2,28	2,09	20,96	2,19	1,77
19,7	0,29	1,38	0,29	3,68	2,73	2,48	9,88	2,36	0,20
30,0	0,10	1,52	0,34	2,87	3,28	2,82	7,21	3,11	0,00
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %							
3,0	79,7	1,4	0,0	7,9	1,6	2,9	13,4	0,0	3,4
5,0	82,5	2,1	0,0	9,3	2,0	3,4	12,9	1,1	3,5
9,9	94,7	3,4	0,0	8,4	3,3	5,1	10,2	2,1	5,1
19,7	99,2	4,0	0,7	5,3	3,9	6,0	4,8	2,3	0,6
30,0	99,7	4,4	0,8	4,2	4,8	6,8	3,5	3,0	0,0
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %							
3,0	79,7	1,7	0,0	9,9	2,0	3,6	16,8	0,0	4,2
5,0	82,5	2,5	0,0	11,2	2,4	4,1	15,6	1,3	4,2
9,9	94,7	3,5	0,0	8,9	3,5	5,4	10,7	2,2	5,4
19,7	99,2	4,0	0,7	5,4	4,0	6,0	4,8	2,3	0,6
30,0	99,7	4,4	0,8	4,2	4,8	6,9	3,5	3,0	0,0

Tab. 9-12 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung nach Zusatz von 400 ppm (g g⁻¹) Natriumsulfat bei 280 °C und 25 MPa.

Verweilzeit τ / s	Edukt	Produkte								
	Fructose	5-HMF	Furfural	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Glucose	
	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	9,59	0,55	0,00	5,60	2,38	0,67	29,79	0,00	1,53	
5,1	7,06	0,79	0,00	6,17	3,01	0,81	24,51	0,58	1,40	
10,2	0,81	1,27	0,00	6,76	8,60	0,21	17,17	1,25	0,52	
20,1	0,28	1,73	0,39	4,44	10,41	0,29	10,90	1,78	0,30	
30,5	0,09	1,65	0,43	3,46	13,71	0,31	6,74	1,70	0,12	
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %								
	3,0	71,7	1,6	0,0	8,3	3,5	1,6	14,6	0,0	4,5
	5,1	78,5	2,4	0,0	9,4	4,6	2,1	12,4	0,6	4,2
10,2	97,6	3,8	0,0	10,0	12,7	0,5	8,5	1,2	1,5	
20,1	99,2	5,2	1,0	6,7	15,6	0,7	5,4	1,8	0,9	
30,5	99,7	4,8	1,0	5,1	20,1	0,8	3,3	1,7	0,4	
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %								
	3,0	71,7	2,3	0,0	11,5	4,9	2,3	20,4	0,0	6,3
	5,1	78,5	3,1	0,0	11,9	5,8	2,6	15,8	0,7	5,4
10,2	97,6	3,9	0,0	10,2	13,0	0,5	8,7	1,3	1,6	
20,1	99,2	5,2	1,0	6,7	15,7	0,7	5,5	1,8	0,9	
30,5	99,7	4,8	1,1	5,1	20,2	0,8	3,3	1,7	0,4	

Tab. 9-13 Ergebnisse der D-Fructosedehydratisierung nach Zusatz von 400 ppm (g g⁻¹) Magnesiumsulfat bei 280 °C und 25 MPa.

9.3 Dehydratisierung von D-Isomaltulose

	Edukt	Produkte							
		Fructose	Glucose	α -GMF	5-HMF	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹								
3,0	10,37	4,34	6,57	0,50	0,26	2,26	0,00	0,00	5,83
4,9	5,57	5,99	9,48	0,55	0,75	2,78	0,00	0,14	7,59
10,0	0,00	2,84	8,46	0,18	3,49	5,68	0,38	0,44	9,19
20,0	0,00	1,01	5,94	0,00	5,21	5,59	1,35	0,62	9,13
30,6	0,00	0,30	2,71	0,00	5,94	5,63	2,81	0,77	6,29
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %								
3,0	45,9	11,3	17,1	2,6	0,7	2,9	0,0	0,0	2,5
4,9	71,1	15,6	24,6	2,8	1,9	3,6	0,0	0,3	3,3
10,0	100,0	7,4	22,1	1,0	9,1	7,4	0,5	1,0	4,0
20,0	100,0	2,6	15,5	0,0	13,6	7,3	1,8	1,4	4,0
30,6	100,0	0,8	6,9	0,0	15,2	7,2	3,6	1,6	2,7
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %								
3,0	45,9	24,7	37,3	5,7	1,5	6,4	0,0	0,0	5,5
4,9	71,1	21,9	34,6	4,0	2,7	5,1	0,0	0,4	4,6
10,0	100,0	7,4	22,1	1,0	9,1	7,4	0,5	1,0	4,0
20,0	100,0	2,6	15,5	0,0	13,6	7,3	1,8	1,4	4,0
30,6	100,0	0,8	6,9	0,0	15,2	7,2	3,6	1,6	2,7

Tab. 9-15 Ergebnisse der D-Isomaltulosedehydratisierung bei 280 °C und 25 MPa.

	Edukt	Produkte								
	Isomaltulose	Fructose	Glucose	α -GMF	5-HMF	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	0,82	9,81	13,88	0,00	2,41	0,91	0,00	0,00	3,39	
5,1	0,13	7,51	12,97	0,00	3,59	0,26	0,00	0,00	4,50	
10,0	0,00	3,05	10,92	0,00	5,90	2,63	0,00	0,24	4,71	
19,8	0,00	0,68	8,13	0,00	8,14	4,06	0,75	0,37	5,62	
30,3	0,00	0,10	3,23	0,00	8,35	4,33	1,74	0,48	6,35	
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %								
3,0	95,8	25,3	35,8	0,0	6,2	1,2	0,0	0,0	1,5	
5,1	99,3	19,4	33,5	0,0	9,3	0,3	0,0	0,0	1,9	
10,0	100,0	7,9	28,2	0,0	15,3	3,4	0,0	0,5	2,0	
19,8	100,0	1,8	21,0	0,0	21,0	5,2	1,0	0,8	2,4	
30,3	100,0	0,3	8,2	0,0	21,1	5,5	2,2	1,0	2,7	
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %								
3,0	95,8	26,4	37,4	0,0	6,5	1,2	0,0	0,0	1,5	
5,1	99,3	19,5	33,7	0,0	9,3	0,3	0,0	0,0	1,9	
10,0	100,0	7,9	28,2	0,0	15,3	3,4	0,0	0,5	2,0	
19,8	100,0	1,8	21,0	0,0	21,0	5,2	1,0	0,8	2,4	
30,3	100,0	0,3	8,2	0,0	21,1	5,5	2,2	1,0	2,7	

Tab. 9-16 Ergebnisse der D-Isomaltulosedehydratisierung nach Zusatz von 200 mmol L⁻¹ Essigsäure bei 280 °C und 25 MPa.

9.4 Oxidation von D-Isomaltulose

9.4.1 Grafische Darstellung der Ergebnisse

Reaktantenkonzentrationen in Abhängigkeit der Verweilzeit

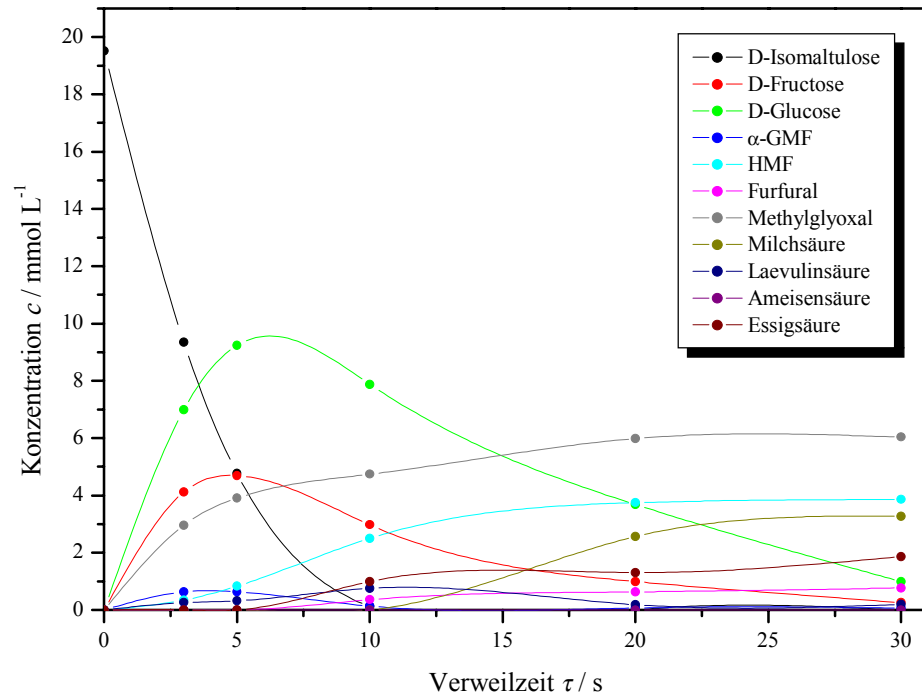


Abb. 9-25 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,\text{NTP}} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$) Kaliumnitrat; dargestellt ist die Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

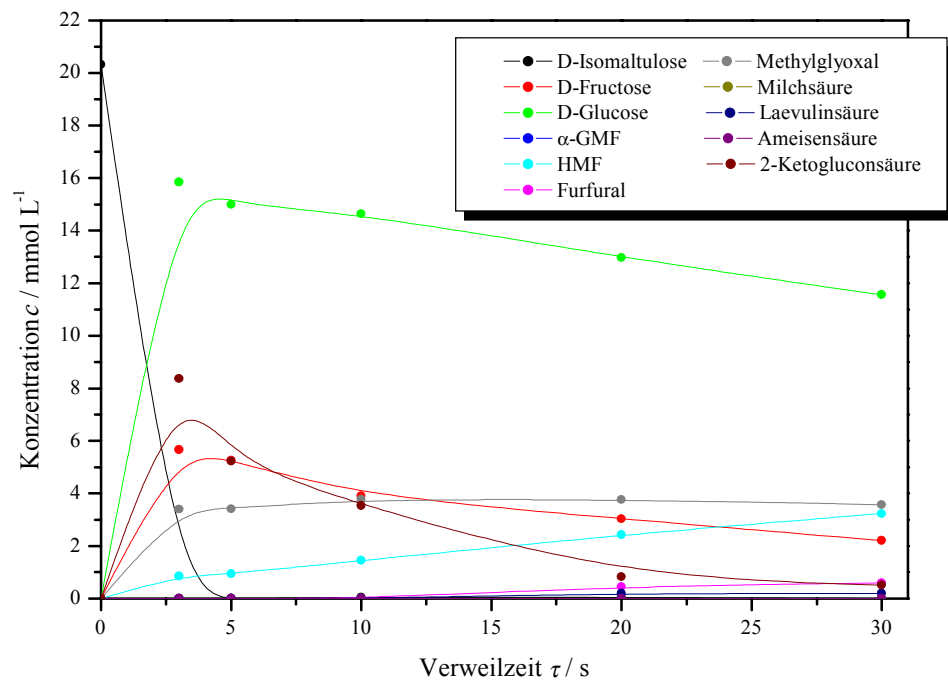


Abb. 9-26 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,\text{NTP}} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$) Salpetersäure; dargestellt ist die Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

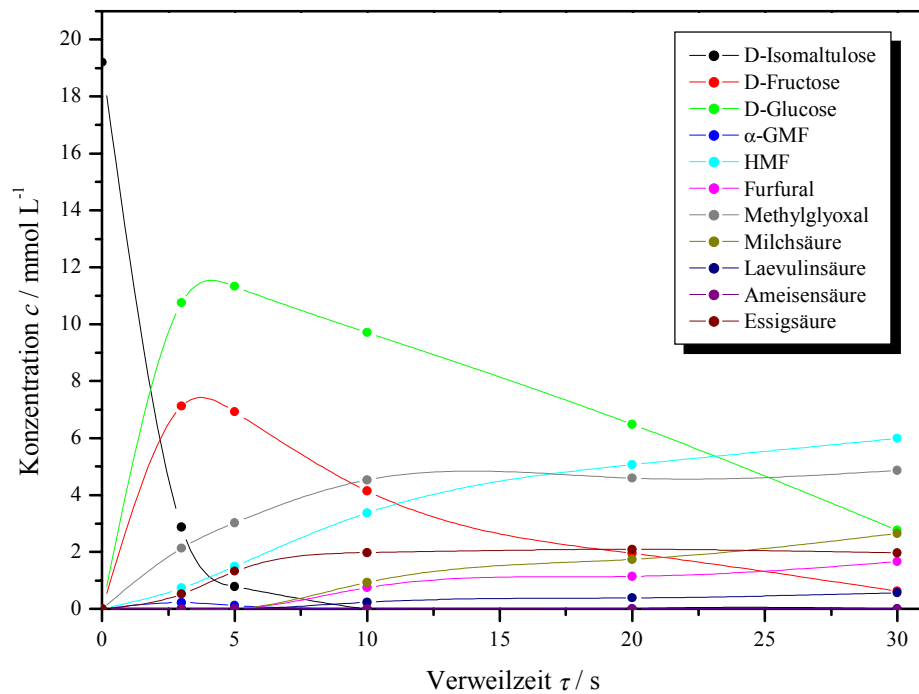


Abb. 9-27 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,\text{NTP}} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$) Wasserstoffperoxid; dargestellt ist die Reaktantenkonzentration als Funktion der Verweilzeit bei 280 °C und 25 MPa.

9.4.2 Tabellarische Darstellung der Ergebnisse

Verweilzeit τ / s	Edukt		Produkte							Ameisensäure
	Isomaltulose	Fructose	Glucose	α -GMF	5-HMF	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure		
	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	9,35	4,12	6,99	0,64	0,35	2,96	0,00	0,26	10,31	
5,1	4,77	4,75	9,24	0,64	0,83	3,91	0,00	0,32	9,64	
10,0	0,12	2,97	7,88	0,14	2,50	4,74	1,11	0,35	10,45	
20,0	0,00	0,99	3,69	0,07	3,75	5,99	2,56	0,19	9,21	
30,0	0,00	0,26	0,99	0,07	3,86	6,04	3,27	0,20	7,31	
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %								
3,0	52,1	10,5	17,9	3,3	0,9	3,8	0,0	0,6	4,4	
5,1	75,1	12,4	24,1	3,3	2,2	5,1	0,0	0,7	4,2	
10,0	99,4	7,7	20,4	0,7	6,5	6,1	1,4	0,8	4,5	
20,0	100,0	2,6	9,5	0,4	9,7	7,7	3,3	0,4	4,0	
30,0	100,0	0,7	2,6	0,3	10,0	7,8	4,2	0,4	3,1	
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %								
3,0	52,1	20,2	34,4	6,3	1,7	7,3	0,0	1,1	8,4	
5,1	75,1	16,5	32,1	4,4	2,9	6,8	0,0	0,9	5,6	
10,0	99,4	7,7	20,5	0,7	6,5	6,2	1,4	0,8	4,5	
20,0	100,0	2,6	9,5	0,4	9,7	7,7	3,3	0,4	4,0	
30,0	100,0	0,7	2,6	0,3	10,0	7,8	4,2	0,4	3,1	

Tab. 9-17 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,NTP} = 25$ mmol L⁻¹) Kaliumnitrat bei 280 °C und 25 MPa.

	Edukt	Produkte							
	Isomaltulose	Fructose	Glucose	α -GMF	5-HMF	Methylglyoxal	Milchsäure	Ameisensäure	2-Keto- gluconsäure
Verweilzeit τ / s		Konzentration c_i / mmol L ⁻¹							
3,0	0,49	5,66	15,87	0,00	0,85	3,40	0,00	3,79	8,37
5,0	0,25	5,27	15,01	0,00	0,93	3,42	0,00	5,93	5,23
10,0	0,05	3,91	14,69	0,00	1,45	3,79	0,00	7,37	3,53
19,9	0,05	3,04	12,96	0,00	2,41	3,77	0,00	9,12	0,84
30,1	0,02	2,21	11,58	0,00	3,24	3,65	0,00	9,64	0,51
Verweilzeit τ / s	U / %	C-Ausbeute A_i / %							
3,0	97,6	13,9	39,0	0,0	2,1	4,2	0,0	1,6	20,6
5,0	98,8	12,9	36,7	0,0	2,3	4,2	0,0	2,4	12,8
10,0	99,8	9,5	35,6	0,0	3,5	4,6	0,0	3,0	8,6
19,9	99,7	7,4	31,5	0,0	5,9	4,6	0,0	3,7	2,0
30,1	99,9	5,4	28,2	0,0	7,9	4,4	0,0	3,9	1,2
Verweilzeit τ / s	U / %	Selektivität S_i / %							
3,0	97,6	14,3	40,0	0,0	2,1	4,3	0,0	1,6	21,1
5,0	98,8	13,0	37,2	0,0	2,3	4,2	0,0	2,4	12,9
10,0	99,8	9,5	35,7	0,0	3,5	4,6	0,0	3,0	8,6
19,9	99,7	7,4	31,5	0,0	5,9	4,6	0,0	3,7	2,1
30,1	99,9	5,4	28,2	0,0	7,9	4,4	0,0	3,9	1,2

Tab. 9-18 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,NTP} = 25$ mmol L⁻¹) Salpetersäure bei 280 °C und 25 MPa.

	Edukt	Produkte								
	Isomaltulose	Fructose	Glucose	α -GMF	5-HMF	Methylglyoxal	Milchsäure	Lävulinsäure	Ameisensäure	
Verweilzeit τ / s	Konzentration c_i / mmol L ⁻¹									
3,0	2,87	7,12	10,75	0,23	0,72	2,12	0,00	0,00	6,02	
5,0	0,79	6,92	11,33	0,13	1,49	3,03	0,26	0,00	7,63	
10,0	0,49	4,14	9,71	0,00	3,37	4,53	0,93	0,24	11,25	
20,0	0,22	1,96	6,52	0,00	5,07	4,60	1,92	0,39	12,32	
30,5	0,14	0,62	2,77	0,00	6,00	4,86	2,65	0,57	10,63	
Verweilzeit τ / s	C-Ausbeute A_i / %									
3,0	85,1	18,5	27,9	1,2	1,9	2,7	0,0	0,0	2,6	
5,0	95,8	18,2	29,8	0,7	3,9	4,0	0,3	0,0	3,3	
10,0	97,4	10,8	25,4	0,0	8,8	5,9	1,2	0,5	4,9	
20,0	98,8	5,1	16,9	0,0	13,2	6,0	2,5	0,8	5,3	
30,5	99,3	1,6	7,2	0,0	15,7	6,4	3,5	1,2	4,6	
Verweilzeit τ / s	Selektivität S_i / %									
3,0	85,1	21,7	32,8	1,4	2,2	3,2	0,0	0,0	3,1	
5,0	95,8	19,0	31,1	0,7	4,1	4,2	0,4	0,0	3,5	
10,0	97,4	11,1	26,1	0,0	9,1	6,1	1,2	0,5	5,0	
20,0	98,8	5,2	17,1	0,0	13,3	6,0	2,5	0,9	5,4	
30,5	99,3	1,6	7,3	0,0	15,8	6,4	3,5	1,3	4,7	

Tab. 9-19 Oxidation von D-Isomaltulose mit einer äquimolaren Menge ($c_{0,NTP} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$) Wasserstoffperoxid bei 280 °C und 25 MPa.

9.5 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung

9.5.1 Allgemeines

Physikalische Daten der Extraktionsmittel unter Extraktionsbedingungen

Tab. 9-20 Siedepunkte der Reinkomponenten sowie die Wasseraufnahme und Löslichkeit in Wasser der verwendeten Lösungsmittel und Reaktivkomponenten unter Extraktionsbedingungen, d. h. bei 40 °C und bei Anwesenheit von 5 % (g g⁻¹) D-Gluconsäure in der wässrigen Phase zu Anfang.

Substanz		Siedepunkt / °C	Wasseraufnahme / % (g g ⁻¹) bei 40 °C	Löslichkeit in Wasser / % (g g ⁻¹) bei 40 °C
N,N-Dibutylformamid	DBF	245	8,6	0,9
N,N-Dibutylacetamid	DBA	243	10,0	1,0
<i>iso</i> -Butanol		108	17,4	6,1
1-Butanol		117	21,5	5,6
1-Pentanol		138	10,6	1,4
1-Hexanol		156	6,8	0,4
1-Octanol		195	4,4	< 0,1
Ethylacetat		77	4,9	2,9
Methylisobutylketon	MIBK	116	2,8	1,2
Tri- <i>n</i> -hexylamin	THA	264	0,3	< 0,1
Tri- <i>n</i> -octylamin	TOA	366	0,7	< 0,1

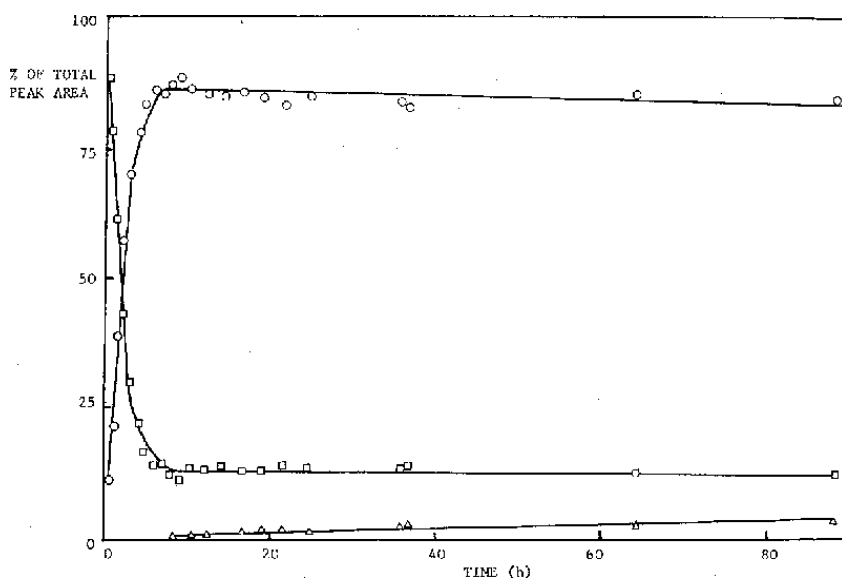


Abb. 9-28 Hydrolyse von D-Gluconsäure-1,5-lacton ($17,8 \text{ g L}^{-1}$) bei 20°C in Wasser als Funktion der Zeit; dargestellt sind die relativen HPLC-Peakflächen von D-Gluconsäure-1,5-lacton (\square), D-Gluconsäure (\circ) und D-Gluconsäure-1,4-lacton (\triangle).^[144]

9.5.2 Grafische Darstellung der Ergebnisse

Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln ohne Reaktivkomponente

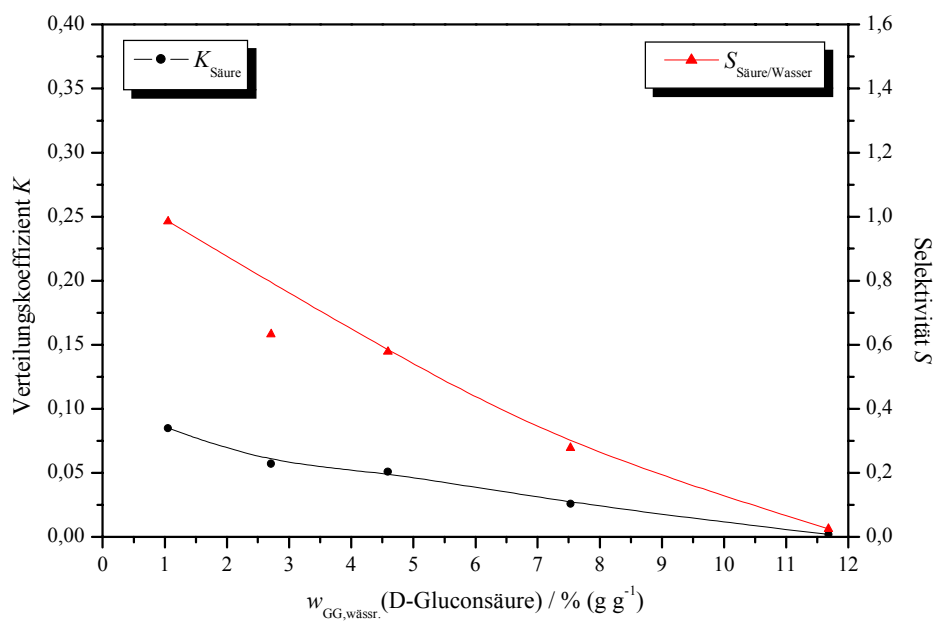


Abb. 9-29 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Säuregleichgewichtskonzentration; Temperatur 40°C .

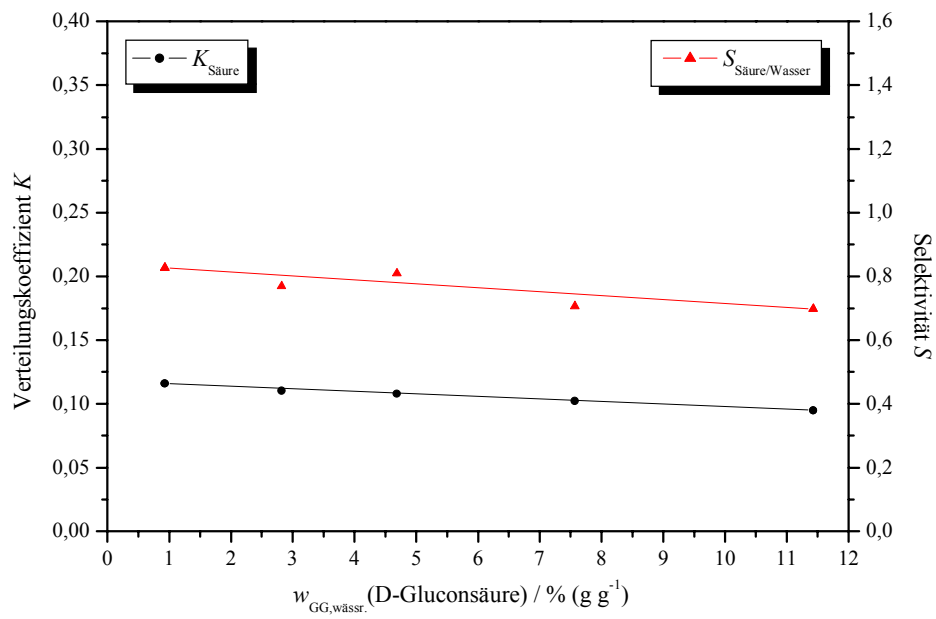


Abb. 9-30 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Säuregleichgewichtskonzentration; Temperatur 40 °C.

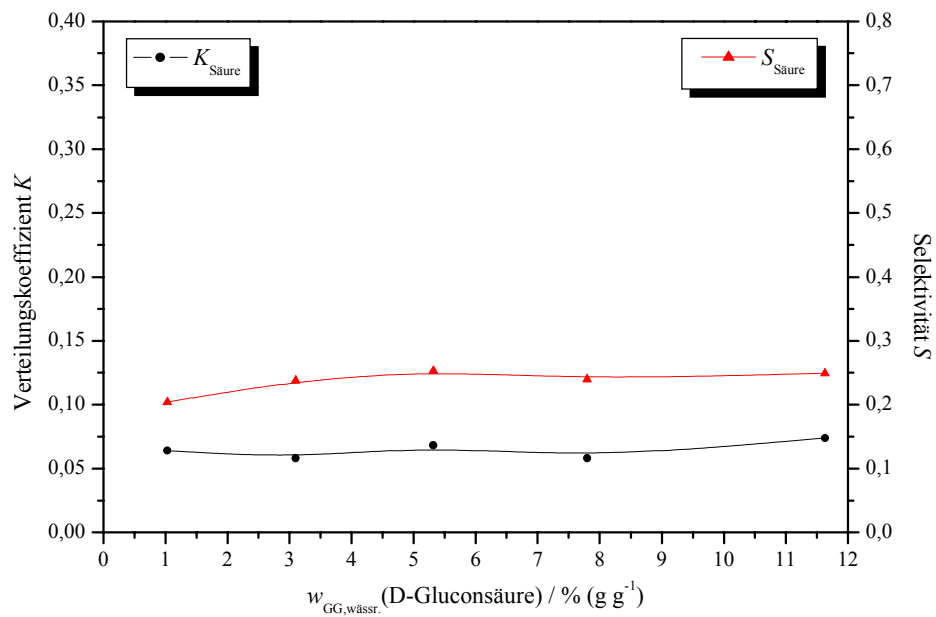


Abb. 9-31 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Säuregleichgewichtskonzentration; Temperatur 40 °C.

Extraktion mit verschiedenen kombinierten Lösungsmittel/THA-Systemen

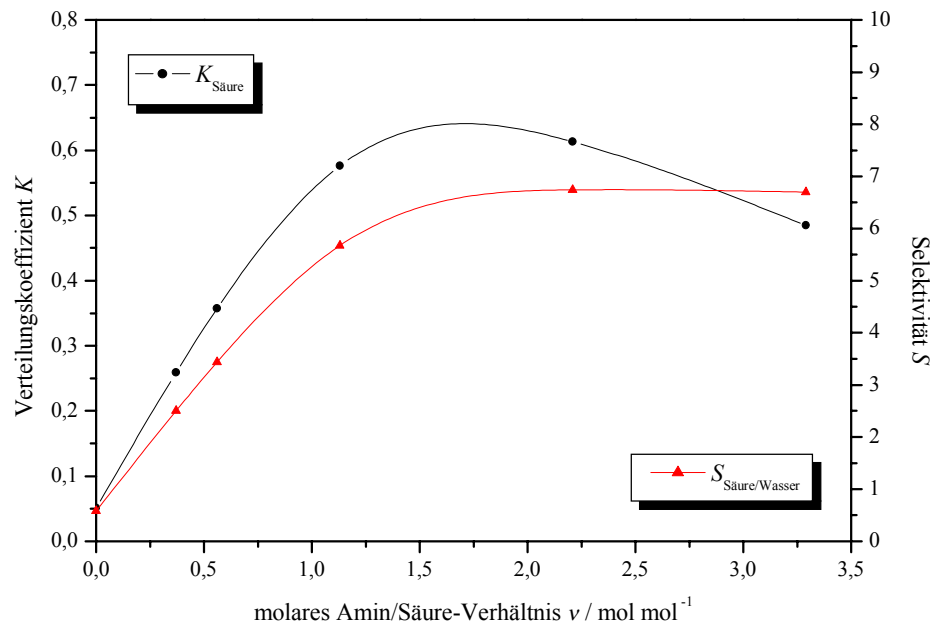


Abb. 9-32 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF/THA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

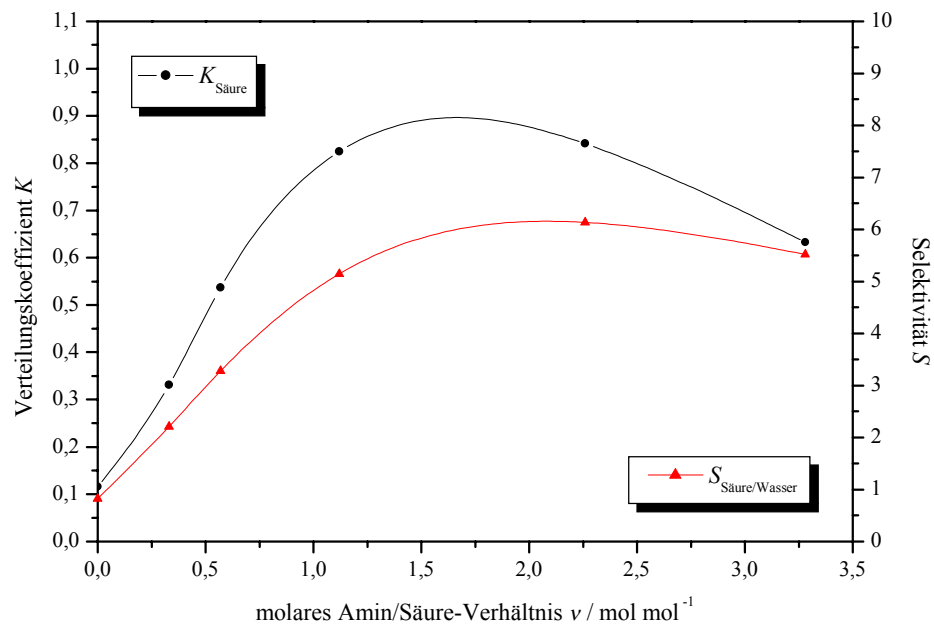


Abb. 9-33 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA/THA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

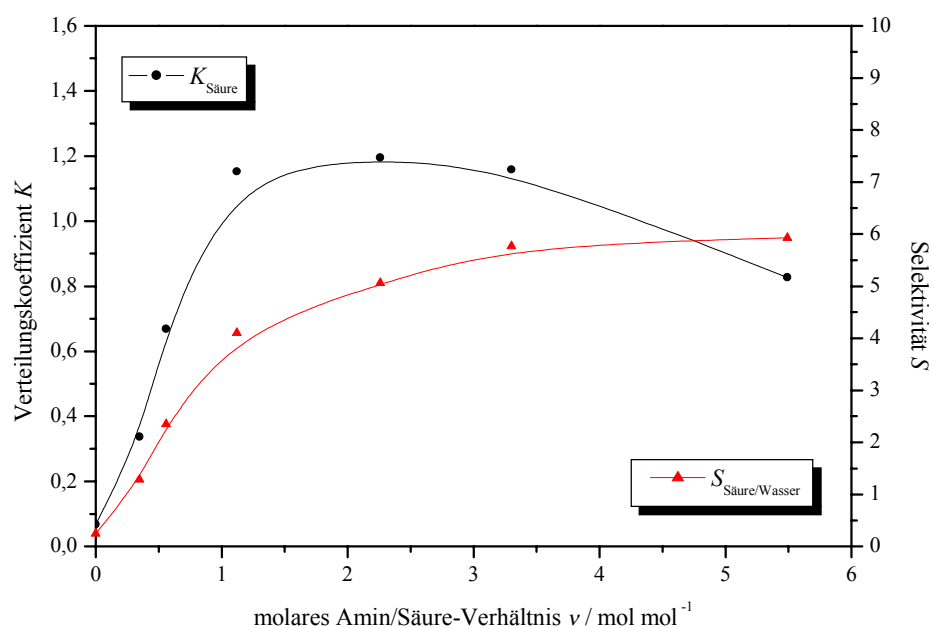


Abb. 9-34 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/THA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Extraktion mit verschiedenen kombinierten Lösungsmittel/TOA-Systemen

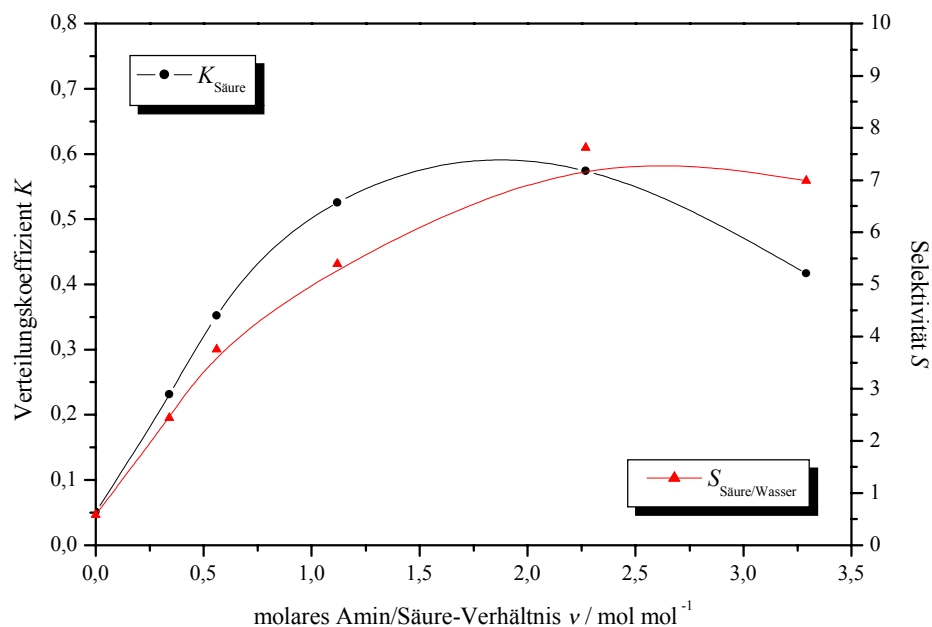


Abb. 9-35 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

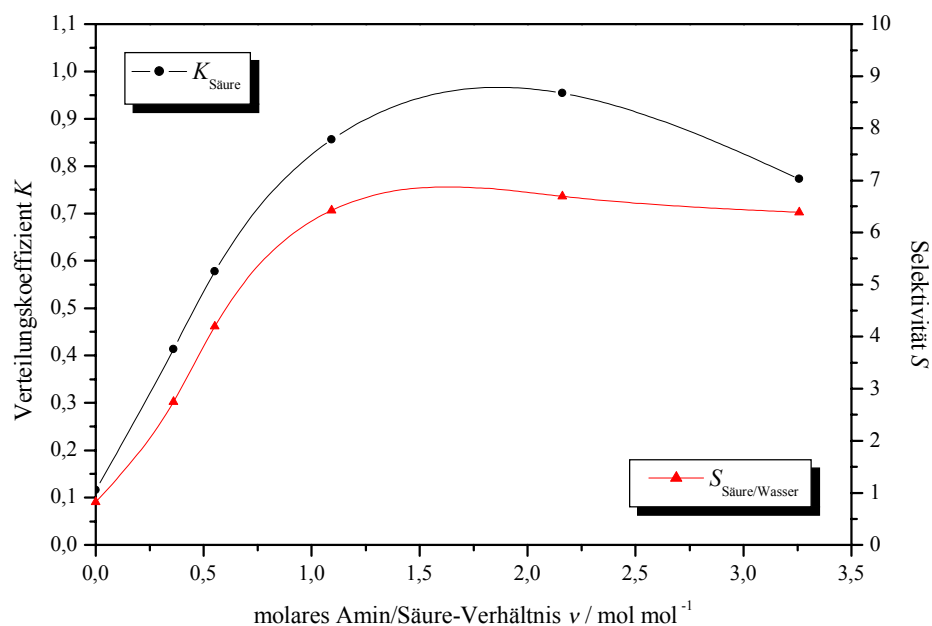


Abb. 9-36 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

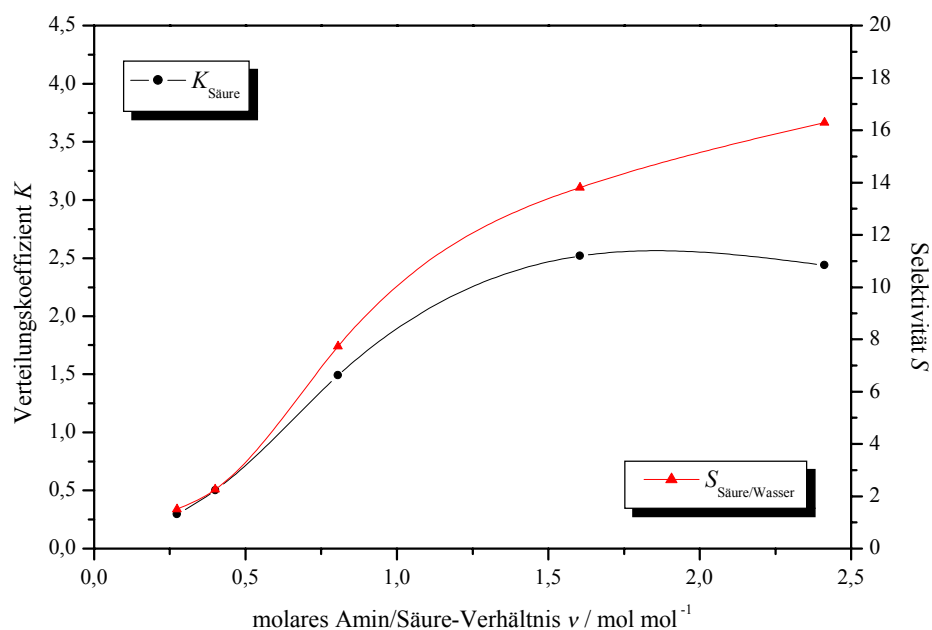


Abb. 9-37 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit *iso*-Butanol/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

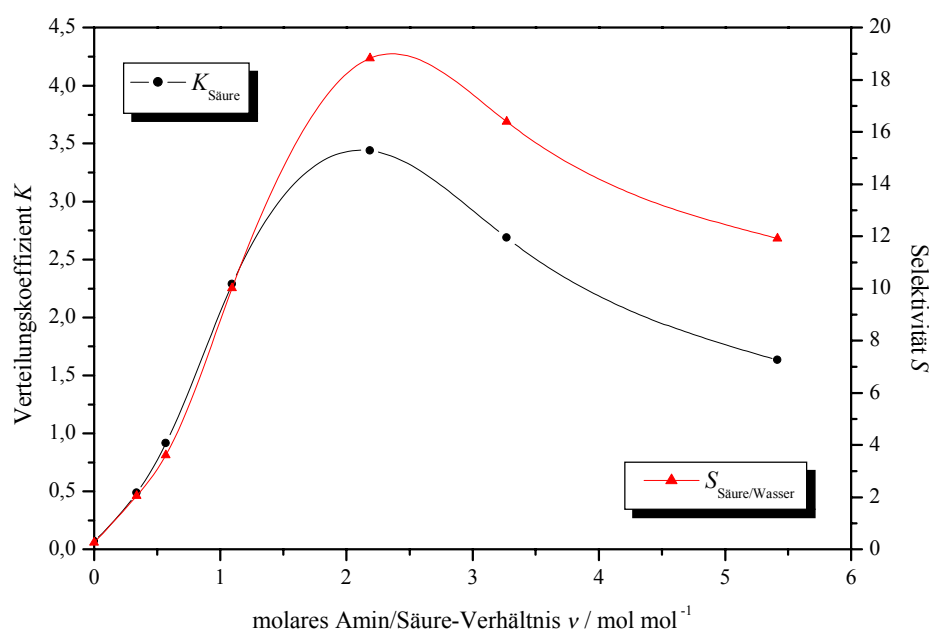


Abb. 9-38 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{\text{0,wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

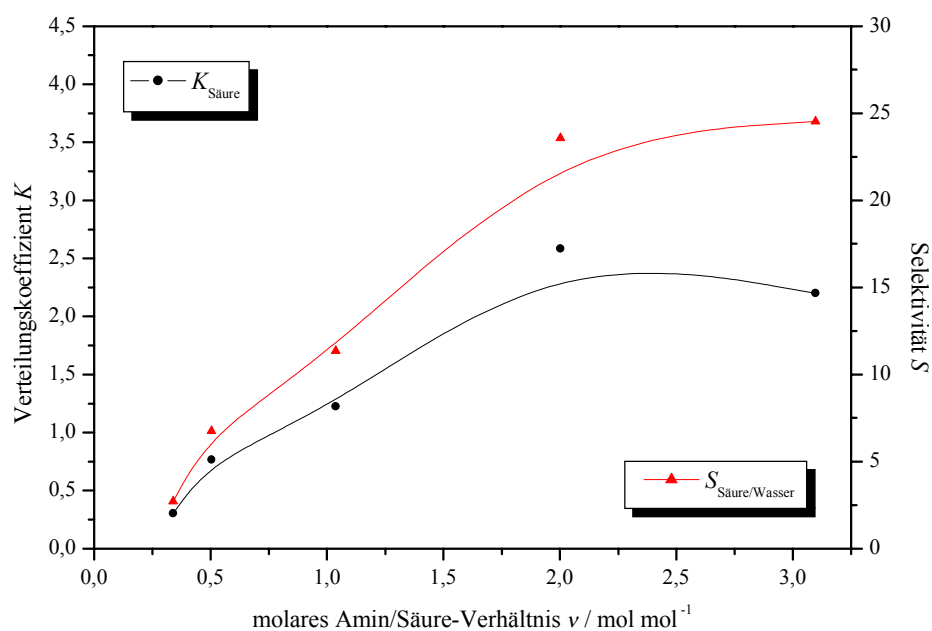


Abb. 9-39 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Pentanol/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{\text{0,wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

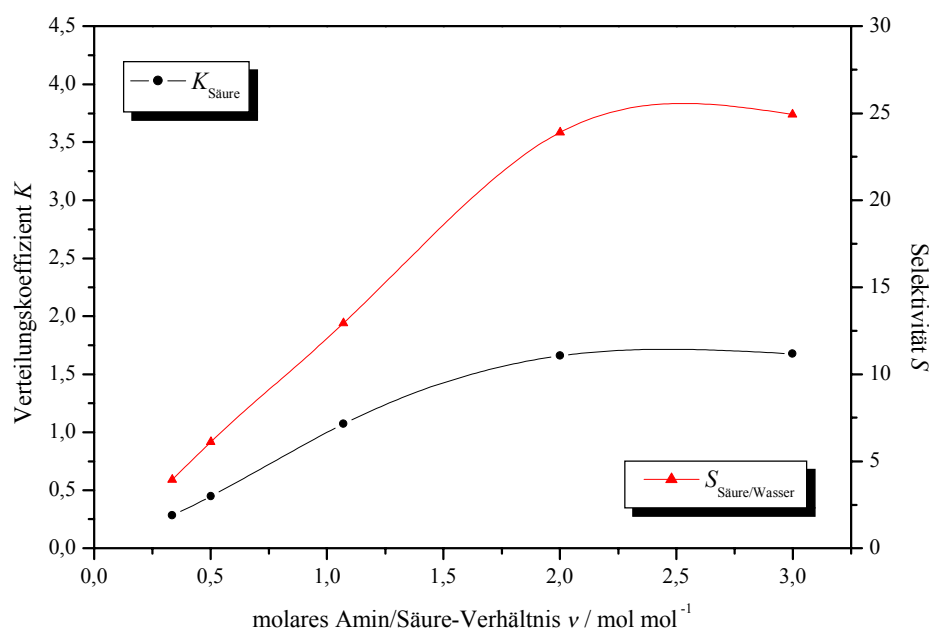


Abb. 9-40 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Hexanol/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

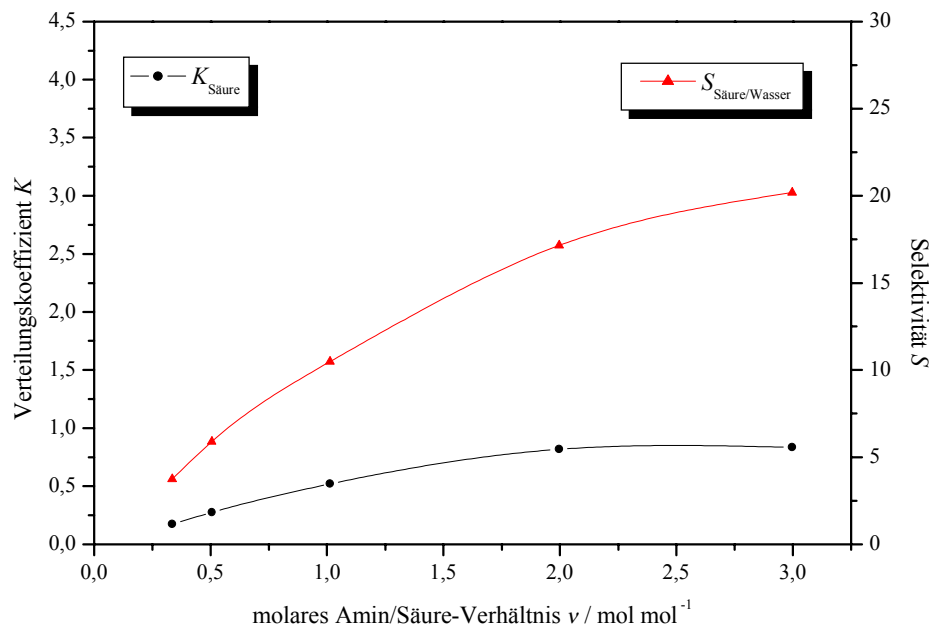


Abb. 9-41 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Octanol/TOA; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion des Amin/Säure-Molverhältnisses v ; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von Elektrolyten

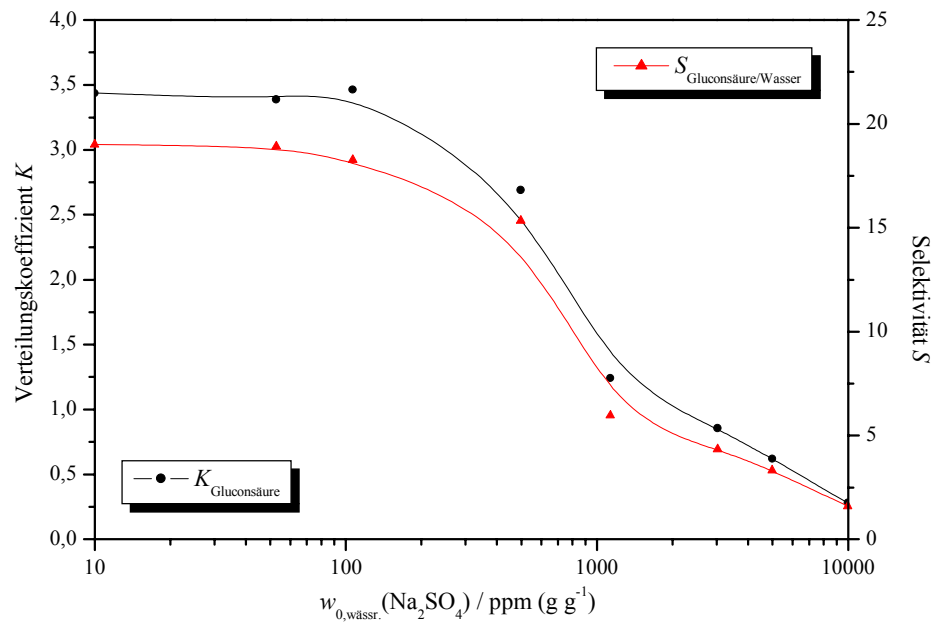


Abb. 9-42 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Natriumsulfat; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ °C}$.

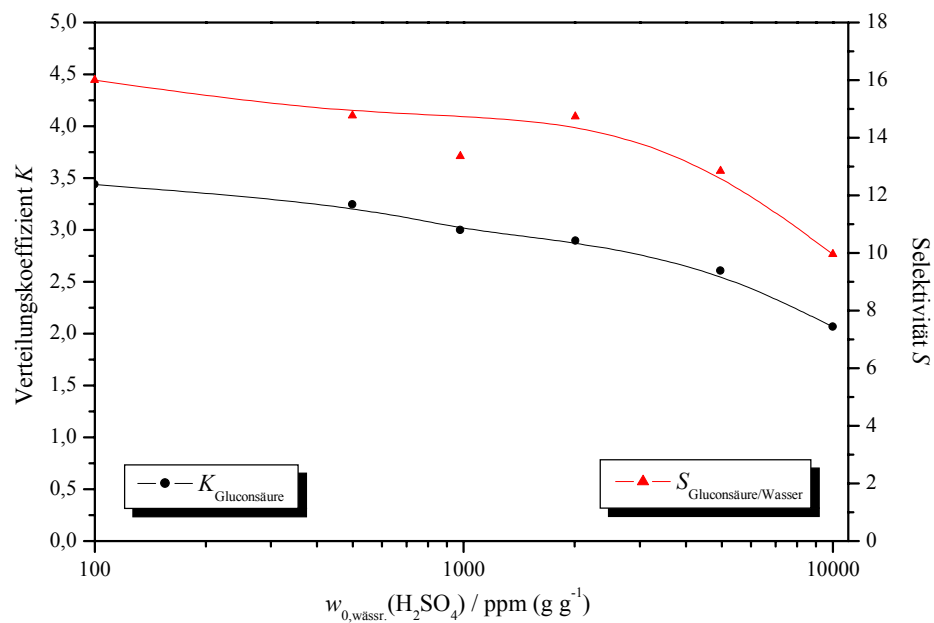


Abb. 9-43 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Schwefelsäure; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ °C}$.

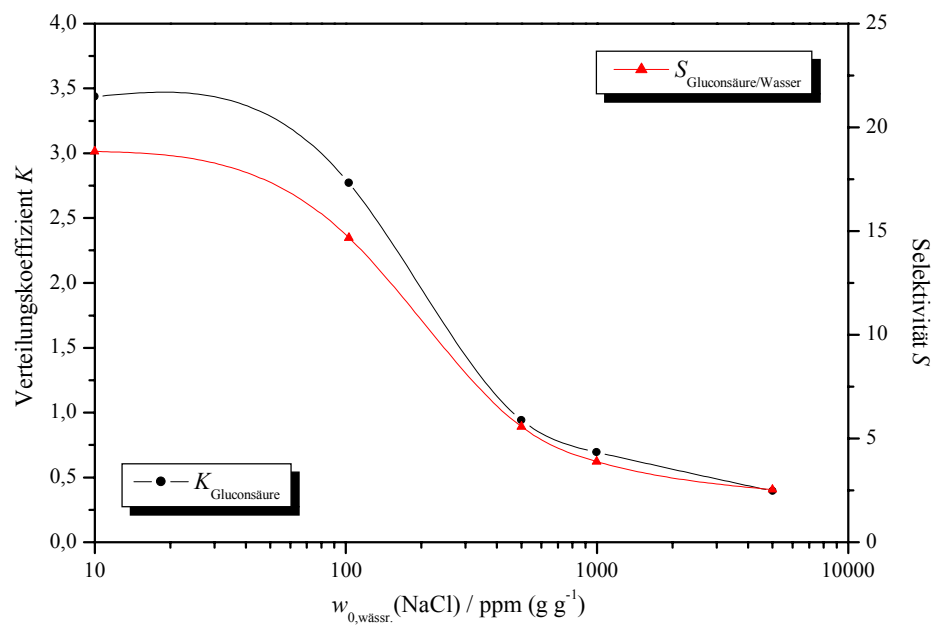


Abb. 9-44 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Natriumchlorid; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

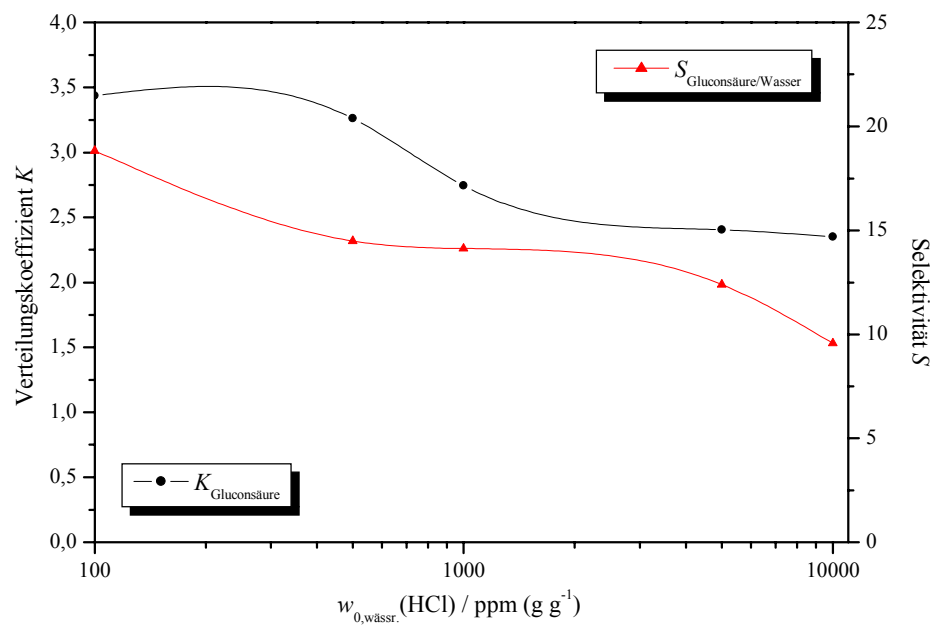


Abb. 9-45 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Salzsäure; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

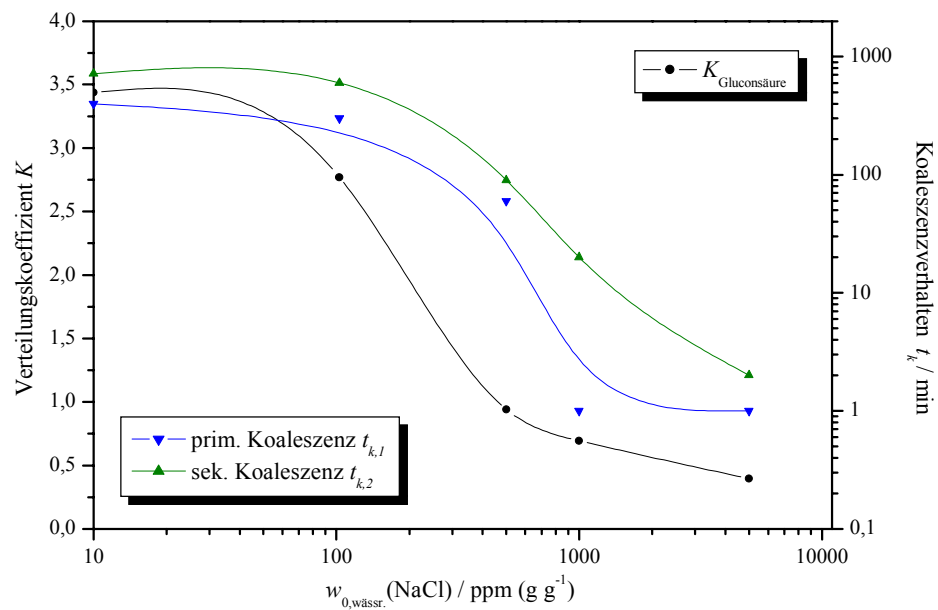


Abb. 9-46 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Natriumchlorid; $t_{k,1}$, $t_{k,2}$ und $K_{\text{Säure}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g^{-1}), $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

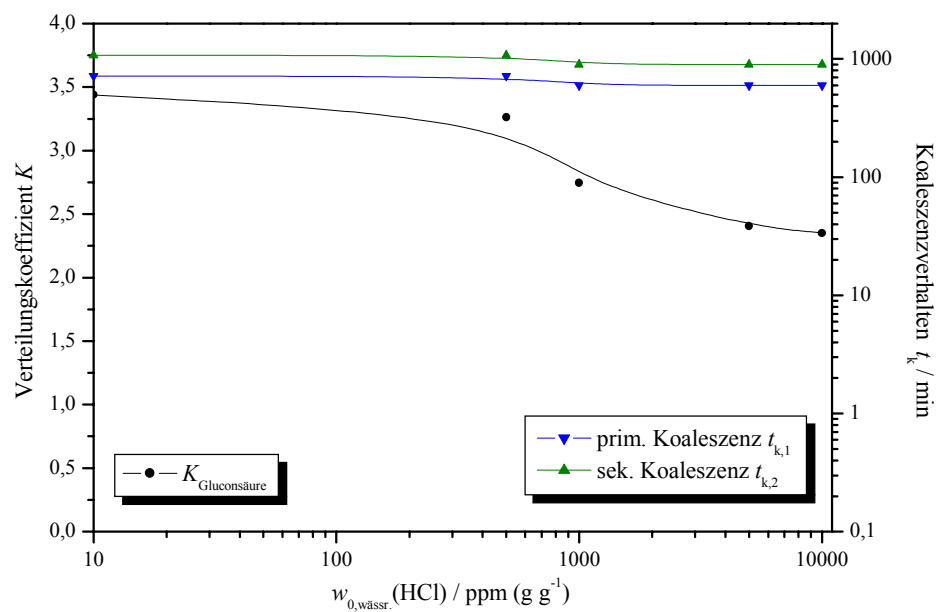


Abb. 9-47 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Salzsäure; $t_{k,1}$, $t_{k,2}$ und $K_{\text{Säure}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g^{-1}), $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Einfluss von Glucosezusätzen auf die Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA

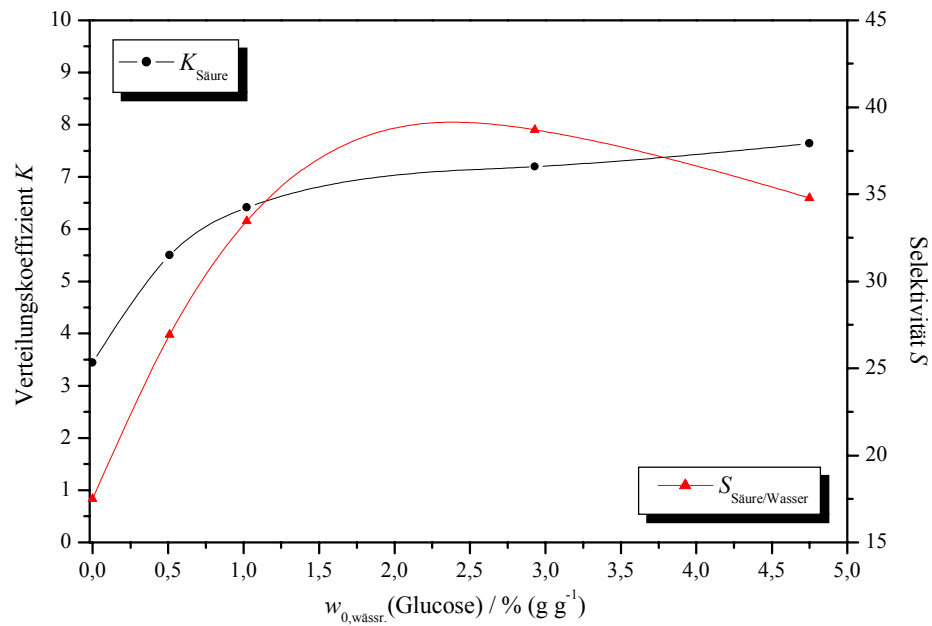


Abb. 9-48 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von D-Glucose; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Glucoseausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,wässr.}(\text{Gluconsäure}) = 5 \% (\text{g g}^{-1})$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40^\circ \text{C}$.

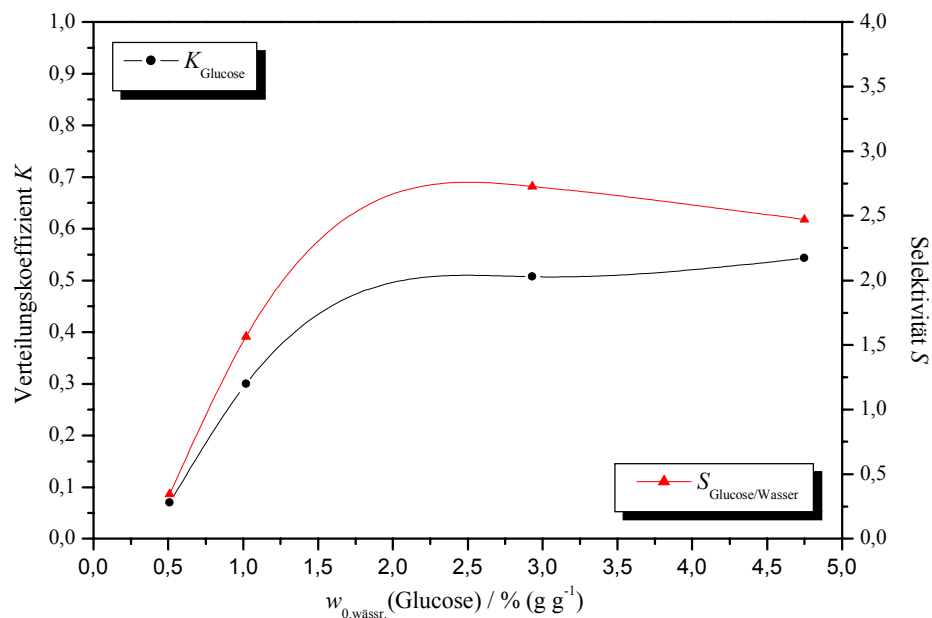


Abb. 9-49 Coextraktion der D-Glucose im gleichen Experiment wie in Abb. 9-48 dargestellt; K_{Glucose} und $S_{\text{Glucose/Wasser}}$ als Funktion der Glucoseausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,wässr.}(\text{Gluconsäure}) = 5 \% (\text{g g}^{-1})$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40^\circ \text{C}$.

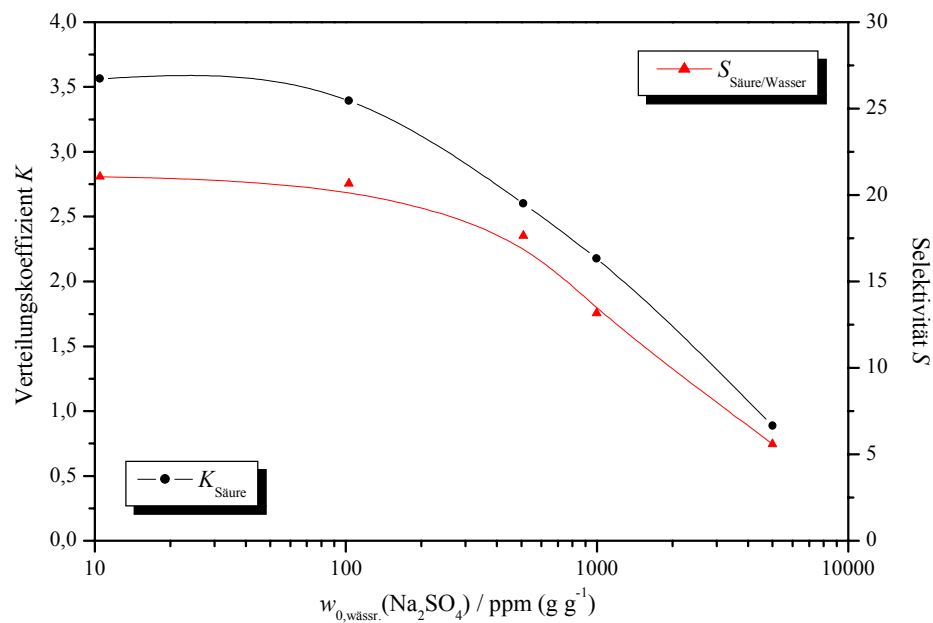


Abb. 9-50 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von D-Glucose und Natriumsulfat; $K_{\text{Säure}}$ und $S_{\text{Säure/Wasser}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

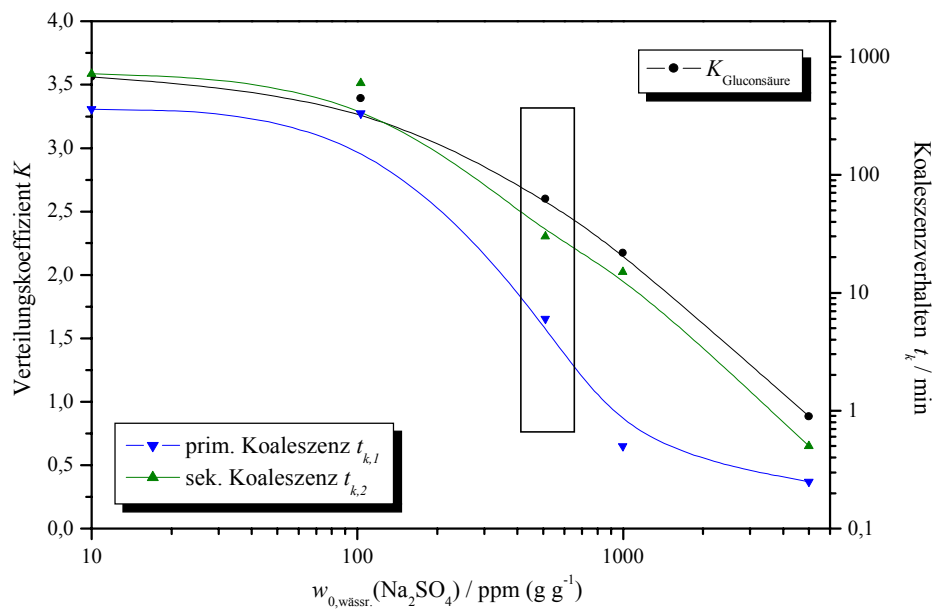


Abb. 9-51 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von D-Glucose und Natriumsulfat; $t_{k,1}$, $t_{k,2}$ und $K_{\text{Säure}}$ als Funktion der Elektrolytausgangskonzentration in der wässrigen Phase; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.5.3 Tabellarische Darstellung der Ergebnisse

Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln ohne Reaktivkomponente

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$V_{0/\text{w}}$ / g g ⁻¹	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
1,06%	1,174	1,05%	0,09%	94,81%	8,20%	0,08	0,96	0,5	30
2,63%	0,990	2,71%	0,16%	92,04%	8,33%	0,06	0,64	0,5	30
4,45%	1,005	4,59%	0,24%	90,76%	7,98%	0,05	0,59	0,5	30
7,02%	1,002	7,53%	0,19%	86,71%	8,04%	0,03	0,28	30 s	30 min
10,48%	1,005	11,68%	-0,03%	84,05%	7,90%	0,00	0,03	30 s	30 min

Tab. 9-21 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF; Temperatur 40 °C, $V_{0/\text{w}} = 1$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$V_{0/\text{w}}$ / g g ⁻¹	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,92%	0,999	0,93%	0,11%	88,76%	12,41%	0,12	0,83	20	20
2,76%	1,000	2,82%	0,31%	87,51%	12,53%	0,11	0,77	5	15
4,59%	1,000	4,69%	0,51%	91,74%	12,30%	0,11	0,81	1	15
7,30%	0,999	7,57%	0,78%	84,77%	12,27%	0,10	0,71	1	15
10,96%	1,001	11,43%	1,09%	84,62%	11,57%	0,10	0,70	1	15

Tab. 9-22 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA; Temperatur 40 °C, $V_{0/\text{w}} = 1$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$V_{0/\text{w}}$ / g g ⁻¹	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,89%	0,981	1,03%	0,06%	81,02%	25,38%	0,06	0,19	15 s	1...2
2,66%	1,014	3,10%	0,18%	86,32%	20,96%	0,06	0,24	15 s	1...2
4,48%	1,127	5,32%	0,36%	84,41%	22,62%	0,07	0,25	15 s	1...2
6,81%	0,976	7,80%	0,45%	82,06%	19,86%	0,06	0,24	15 s	1...2
10,28%	0,988	11,63%	0,87%	77,82%	23,27%	0,07	0,25	15 s	1...2

Tab. 9-23 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol; Temperatur 40 °C, $V_{0/\text{w}} = 1$.

Extraktion mit verschiedenen kombinierten Lösungsmittel/THA-Systemen

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,380	1,052	4,42%	3,72%	0,96%	90,47%	9,36%	0,26	2,50	20 s	40 s
0,558	1,064	4,55%	3,48%	1,25%	90,10%	9,35%	0,36	3,46	20 s	40 s
1,130	1,039	4,45%	2,88%	1,65%	90,72%	9,21%	0,57	5,65	20 s	40 s
2,205	1,047	4,50%	2,82%	1,73%	90,53%	8,23%	0,61	6,75	20 s	40 s
3,292	1,000	4,56%	3,17%	1,54%	90,67%	6,56%	0,48	6,70	15 s	> 6 h / wässr.

Tab. 9-24 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF/THA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,333	1,009	4,57%	3,76%	1,24%	90,41%	13,55%	0,33	2,20	0,5	2
0,568	1,010	4,49%	3,08%	1,66%	88,48%	14,50%	0,54	3,28	0,5	2
1,121	1,011	4,53%	2,52%	2,07%	91,19%	14,62%	0,82	5,13	0,5	2
2,255	1,004	4,44%	2,44%	2,05%	91,04%	12,48%	0,84	6,13	0,5	2
3,276	0,999	4,57%	2,89%	1,83%	90,76%	10,40%	0,63	5,52	0,5	10

Tab. 9-25 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA/THA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,352	1,029	4,49%	3,91%	1,32%	91,26%	23,93%	0,34	1,29	10...20 s	30...60 s
0,564	1,030	4,45%	2,83%	1,89%	91,77%	26,14%	0,67	2,35	10...20 s	30...60 s
1,117	0,952	4,18%	1,95%	2,25%	91,75%	25,79%	1,15	4,10	10...20 s	30...60 s
2,262	0,972	4,36%	1,98%	2,36%	92,00%	21,72%	1,20	5,06	10...20 s	30...60 s
3,301	1,000	4,55%	2,08%	2,41%	90,49%	18,18%	1,16	5,77	15s	15s

Tab. 9-26 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/THA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Extraktion mit verschiedenen kombinierten Lösungsmittel/TOA-Systemen

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,339	1,016	4,45%	3,87%	0,89%	90,45%	8,57%	0,23	2,42	2	15
0,558	1,012	4,48%	3,48%	1,22%	90,21%	8,46%	0,35	3,75	2	15
1,114	1,054	4,52%	2,99%	1,57%	88,54%	8,61%	0,53	5,40	2	15
2,264	1,042	4,44%	2,84%	1,63%	90,09%	6,79%	0,58	7,65	2	15
3,292	1,001	4,56%	3,32%	1,38%	89,49%	5,33%	0,42	6,99	15 s	> 6 h / wässr.

Tab. 9-27 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBF/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,352	1,029	4,49%	3,91%	1,32%	91,26%	23,93%	0,34	1,29	10...20 s	30...60 s
0,564	1,030	4,45%	2,83%	1,89%	91,77%	26,14%	0,67	2,35	10...20 s	30...60 s
1,117	0,952	4,18%	1,95%	2,25%	91,75%	25,79%	1,15	4,10	10...20 s	30...60 s
2,262	0,972	4,36%	1,98%	2,36%	92,00%	21,72%	1,20	5,06	10...20 s	30...60 s
3,301	1,000	4,55%	2,08%	2,41%	90,49%	18,18%	1,16	5,77	15s	15s

Tab. 9-28 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit DBA/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,274	1,001	6,23%	5,27%	1,55%	88,61%	17,38%	0,29	1,50	ca. 24 h	ca. 24 h
0,400	0,990	6,22%	4,52%	2,27%	89,46%	19,91%	0,50	2,26	ca. 24 h	ca. 24 h
0,806	1,000	6,29%	2,42%	3,60%	91,42%	17,60%	1,49	7,73	ca. 24 h	ca. 24 h
1,604	1,003	6,23%	1,63%	4,09%	92,15%	16,80%	2,52	13,81	ca. 10 h	ca. 10 h
2,412	1,000	6,21%	1,95%	4,75%	91,18%	13,65%	2,44	16,29	ca. 3 h	ca. 3 h

Tab. 9-29 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit *iso*-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	V_{o/w} / g g ⁻¹	w_{0,wässr.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{wässr.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{org.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{wässr.}(Wasser) / % (g g ⁻¹)	w_{org.}(Wasser) / % (g g ⁻¹)	K_{Säure}	S_{Säure/Wasser}	t_{k,1} / min	t_{k,2} / min
0,339	1,059	4,43%	3,12%	1,52%	91,08%	21,53%	0,49	2,06	ca. 15 h	ca. 24 h
0,567	1,010	4,46%	2,34%	2,14%	92,03%	23,30%	0,91	3,61	ca. 15 h	ca. 24 h
1,095	0,986	4,51%	1,25%	2,86%	93,42%	21,34%	2,29	10,01	ca. 12 h	ca. 18 h
2,186	1,000	4,57%	0,91%	3,14%	93,46%	17,06%	3,44	18,83	ca. 12 h	ca. 18 h
3,269	0,989	4,54%	1,16%	3,12%	93,23%	15,27%	2,69	16,40	ca. 12 h	ca. 18 h
5,416	1,000	4,63%	1,72%	2,80%	91,69%	12,57%	1,63	11,91	2	4

Tab. 9-30 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

v / mol mol ⁻¹	V_{o/w} / g g ⁻¹	w_{0,wässr.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{wässr.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{org.}(Säure) / % (g g ⁻¹)	w_{wässr.}(Wasser) / % (g g ⁻¹)	w_{org.}(Wasser) / % (g g ⁻¹)	K_{Säure}	S_{Säure/Wasser}	t_{k,1} / min	t_{k,2} / min
0,339	1,000	4,99%	4,09%	1,24%	94,51%	10,58%	0,30	2,72	30 min	8 h wässr.
0,504	0,661	4,99%	3,47%	2,66%	95,11%	10,79%	0,77	6,76	30 min	8 h wässr.
1,038	0,999	4,99%	2,22%	2,72%	96,22%	10,39%	1,23	11,36	30 min	8 h wässr.
2,003	1,001	4,99%	1,32%	3,41%	96,87%	10,60%	2,58	23,58	120 min	> 24 h wässr.
3,096	1,039	4,99%	1,49%	3,29%	96,63%	8,67%	2,20	24,52	60 min	> 24 h wässr.

Tab. 9-31 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Pentanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,335	1,000	5,00%	4,10%	1,15%	95,51%	6,79%	0,28	3,94	30 min	ca 8 h wässr.
0,501	0,998	5,00%	3,58%	1,61%	96,09%	7,06%	0,45	6,10	30 min	ca 8 h wässr.
1,071	1,008	5,00%	2,39%	2,57%	97,26%	8,06%	1,07	12,94	30 min	ca 8 h wässr.
2,001	1,000	5,00%	1,83%	3,04%	97,85%	6,79%	1,66	23,91	30 min	ca 8 h wässr.
2,998	1,000	5,00%	1,81%	3,03%	97,90%	6,57%	1,67	24,94	30 min	ca 8 h wässr.

Tab. 9-32 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Hexanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,335	1,005	5,00%	4,43%	0,77%	95,57%	4,43%	0,17	3,73	3 min	12 min
0,505	1,000	5,00%	4,07%	1,12%	95,93%	4,47%	0,27	5,90	3 min	12 min
1,014	1,000	5,00%	3,38%	1,76%	96,62%	4,79%	0,52	10,48	3 min	12 min
1,997	0,999	5,00%	2,77%	2,27%	97,23%	4,64%	0,82	17,16	3 min	12 min
2,997	1,000	5,00%	2,75%	2,29%	97,25%	4,02%	0,83	20,19	3 min	12 min

Tab. 9-33 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit 1-Octanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,342	1,000	5,00%	4,90%	0,01%	83,84%	4,83%	0,00	0,03	20 s	12 h
0,505	1,000	5,00%	4,74%	0,05%	83,41%	5,02%	0,01	0,17	20 s	12 h
0,998	0,999	5,00%	4,84%	0,03%	86,06%	3,78%	0,01	0,13	20 s	12 h
2,009	1,001	5,00%	4,96%	0,03%	87,86%	3,01%	0,01	0,21	20 s	10
3,007	1,000	5,00%	4,88%	0,05%	87,01%	1,83%	0,01	0,46	20 s	10

Tab. 9-34 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit Ethylacetat/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,330	0,999	5,00%	4,90%	0,06%	93,87%	2,81%	0,01	0,40	2	10
0,504	1,001	5,00%	4,92%	0,08%	93,82%	2,75%	0,02	0,56	2	10
1,001	1,002	5,00%	4,97%	0,04%	93,90%	2,19%	0,01	0,38	2	10
2,006	1,000	5,00%	4,93%	0,07%	94,03%	1,99%	0,02	0,71	2	10
3,045	1,004	5,00%	4,89%	0,12%	94,12%	2,19%	0,02	1,02	2	10

Tab. 9-35 Extraktion von D-Gluconsäure aus wässriger Lösung mit MIBK/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Einfluss der Temperatur auf die Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA

T / °C	v / mol mol ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
25	2,038	5,00%	1,56%	3,09%	84,81%	20,29%	1,98	8,28	7 h	12 h
40	2,186	4,57%	0,91%	3,14%	86,20%	17,06%	3,44	17,37	5,5 h	10 h
50	1,999	4,99%	1,14%	3,30%	89,34%	16,60%	2,88	15,51	3 h	6 h
60	2,011	5,00%	1,21%	3,26%	86,98%	24,59%	2,69	9,52	10 s	5 min

Tab. 9-36 Temperatureinfluss auf die Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA; $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Gluconsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von Elektrolyten

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,57%	0,91%	3,14%	93,46%	17,06%	3,44	18,83	400	720
103	4,88%	1,14%	3,15%	94,12%	17,75%	2,77	14,68	300	600
500	4,98%	2,58%	2,43%	92,93%	15,73%	0,94	5,57	60	90
998	5,08%	3,11%	2,16%	93,15%	16,69%	0,70	3,88	1	20
5000	4,99%	3,81%	1,51%	92,67%	14,45%	0,40	2,54	1	2

Tab. 9-37 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Natriumchlorid; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $v = 2$, $V_{0/\text{W}} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,57%	0,91%	3,14%	93,46%	17,06%	3,44	18,83	12 h	18 h
500	4,98%	1,05%	3,42%	92,17%	20,75%	3,26	14,49	12 h	18 h
1000	4,98%	1,21%	3,31%	92,11%	17,90%	2,75	14,13	10 h	15 h
5000	4,98%	1,37%	3,29%	92,34%	17,90%	2,40	12,41	10 h	15 h
10000	5,08%	1,36%	3,20%	93,23%	22,90%	2,35	9,57	10 h	15 h

Tab. 9-38 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Salzsäure; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $v = 2$, $V_{0/\text{W}} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
53	5,21%	1,03%	3,47%	94,19%	16,86%	3,39	18,91	5 h	10 h
107	5,13%	0,99%	3,44%	94,33%	17,88%	3,46	18,27	5 h	10 h
497	5,05%	1,26%	3,39%	93,98%	16,49%	2,69	15,33	30 s	5
1129	4,99%	2,18%	2,71%	93,41%	19,44%	1,24	5,97	10 s	1
3027	4,98%	2,74%	2,34%	93,07%	18,32%	0,86	4,35	10 s	45 s
4983	4,98%	3,23%	2,00%	92,57%	17,29%	0,62	3,32	10 s	25 s
9981	4,95%	4,30%	1,20%	87,90%	15,44%	0,28	1,59	10 s	20 s

Tab. 9-39 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Natriumsulfat; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{0/w} = 1$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,57%	0,91%	3,14%	93,46%	17,06%	3,44	18,83	n.b.	ca. 18 h
499	4,99%	1,05%	3,41%	91,63%	20,14%	3,25	14,77	ca 10h	ca. 14h
980	4,99%	1,12%	3,33%	91,10%	20,29%	2,98	13,36	ca 10h	ca. 14h
2007	5,01%	1,19%	3,39%	91,41%	17,66%	2,85	14,73	ca 10h	ca. 14h
4959	5,00%	1,27%	3,30%	91,41%	18,50%	2,60	12,84	ca 10h	ca. 14h
10008	5,00%	1,50%	3,13%	91,64%	19,19%	2,08	9,96	ca 10h	ca. 14h

Tab. 9-40 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von Schwefelsäure; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{0/w} = 1$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von D-Glucose

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,00%	4,57%	0,91%	3,14%	86,82%	17,06%	3,44	18,83	ca. 12 h	ca. 18 h
0,51%	4,97%	0,68%	3,73%	83,25%	17,00%	5,50	29,63	ca. 12 h	ca. 18 h
1,02%	4,94%	0,58%	3,74%	89,30%	17,11%	6,41	35,10	ca. 12 h	ca. 18 h
2,93%	4,85%	0,53%	3,79%	86,79%	16,15%	7,20	41,87	ca. 12 h	ca. 18 h
4,75%	4,76%	0,49%	3,71%	81,94%	18,00%	7,64	40,03	ca. 12 h	ca. 18 h

Tab. 9-41 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von D-Glucose; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{0/w} = 1$, $T = 40\text{ °C}$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	K_{Glucose}	$S_{\text{Glucose/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,51%	4,97%	0,56%	0,04%	83,25%	17,00%	0,07	0,34	ca. 12 h	ca. 18 h
1,02%	4,94%	0,88%	0,27%	89,30%	17,11%	0,30	1,57	ca. 12 h	ca. 18 h
2,93%	4,85%	2,09%	1,06%	86,79%	16,15%	0,51	2,73	ca. 12 h	ca. 18 h
4,75%	4,76%	3,36%	1,82%	81,94%	18,00%	0,54	2,47	ca. 12 h	ca. 18 h

Tab. 9-42 Coextraktion der D-Glucose im gleichen Experiment; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{0/w} = 1$, $T = 40\text{ °C}$.

Extraktion von D-Gluconsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von D-Glucose und Natriumsulfat

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	5,00%	1,03%	3,66%	92,81%	15,69%	3,56	21,06	ca. 6 h	ca. 12 h
103	5,00%	1,05%	3,57%	93,68%	15,38%	3,39	20,66	ca. 6 h	ca. 12 h
509	4,99%	1,31%	3,41%	94,08%	13,86%	2,60	17,65	6	30
996	5,00%	1,48%	3,21%	93,95%	15,51%	2,17	13,17	30 s	15
4996	5,00%	2,78%	2,46%	92,71%	14,65%	0,89	5,60	15 s	30 s

Tab. 9-43 Extraktion von D-Gluconsäure in Gegenwart von D-Glucose und Natriumsulfat; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Direkte Säureextraktion aus Natrium-D-gluconat

Neutralisationsgrad / %	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,0%	5,00%	5,27%	0,07%	90,77%	10,53%	0,01	0,12	180 s	3 h (org.)
25,2%	5,00%	4,84%	0,71%	91,34%	14,12%	0,15	0,95	10 s	30 s (org.)
50,8%	5,00%	4,62%	0,95%	91,72%	15,51%	0,21	1,22	10 s	30 s (org.)
74,8%	5,00%	4,66%	1,00%	91,61%	15,72%	0,21	1,25	10 s	30 s (org.)
100,0%	4,89%	4,72%	0,91%	91,55%	16,51%	0,19	1,07	10 s	30 s (org.)

Tab. 9-44 Verteilungskoeffizienten $K_{\text{Säure}}$ und Selektivität $S_{\text{Säure}}$ als Funktion des Neutralisationsgrades; Amin/Gluconat-Molverhältnis $v=2$, Ausgangskonzentration der Natriumgluconatlösung 5 % (g g⁻¹), Anfangsphasenverhältnis $V_{\text{org/w}} = 1$, Temperatur 40 °C.

Reextraktion aus der organischen Phase mit einer wässrigen Natriumsulfatlösung

$W_{\text{Natriumsulfat}}$ / ppm (g g^{-1})	$m_0(\text{wässr. Phase})$ / g	$m_0(\text{org. Phase})$ / g	$w_{0,\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g^{-1})	$m_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / g	$m_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / g	Verteilungsgrad der Säure in wässr. Phase / g g^{-1}	Verteilungsgrad der Säure in org. Phase / g g^{-1}
486	10,436	20,187	3,24%	0,037	0,587	0,060	0,940
984	10,367	20,054	3,24%	0,057	0,574	0,091	0,909
5468	10,056	20,009	3,24%	0,158	0,476	0,249	0,751
9995	10,042	23,406	3,24%	0,287	0,455	0,387	0,613

Tab. 9-45 Abreicherung der organischen und Anreicherung der wässrigen Phase bei der Reextraktion von D-Gluconsäure mit einer Natriumsulfatlösung; der Verteilungsgrad E bezüglich D-Gluconsäure als Funktion der Natriumsulfatausgangskonzentration; die Ausgangskonzentration der organischen D-Gluconsäurelösung beträgt 3,2 % (g g^{-1}), $M_{\text{Amin}}/\text{Alkohol} = 0,2 / \text{g g}^{-1}$, $V_{0/w} = 2$, Temperatur 40 °C.

Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten im Extraktionsmittelsystem 1-Hexanol/TOA

Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in Rührzellenexperimenten

Zeit / min	Konzentration $w_{t, \text{wässr.}} / \% (\text{g g}^{-1})$	Konzentration $c_t / \text{mol L}^{-1}$	Stoffmenge in wässriger Phase n_t / mmol
0,17	5,0784	0,2539	26,662
0,60	5,0674	0,2534	26,604
1,60	5,0443	0,2522	26,483
2,00	5,0120	0,2506	26,313
5,00	4,9500	0,2475	25,988
15,00	4,7460	0,2373	24,917
30,00	4,3895	0,2195	23,045
60,00	3,8833	0,1942	20,387
120,00	3,0319	0,1516	15,917
180,00	2,6241	0,1312	13,777
240,00	2,3747	0,1187	12,467
300,00	2,2145	0,1107	11,626
360,00	2,1024	0,1051	11,038
420,00	2,0132	0,1007	10,569
1800,00	1,8438	0,0922	9,680

Tab. 9-46 Zeitliche Verlauf der Gluconsäureextraktion bei einer Rührergeschwindigkeit von $f = 40 \text{ min}^{-1}$; $w_{t, \text{wässr.}} / \% (\text{g g}^{-1})$ ist der Massenanteil der Säure in der wässrigen Phase; $w_{0, \text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 5 \% (\text{g g}^{-1})$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zeit / min	Konzentration $w_{t,wässr} / \% (g\ g^{-1})$	Konzentration $c_t / mol\ L^{-1}$	Stoffmenge in wässriger Phase $n_t / mmol$
0,17	5,0627	0,2531	26,579
0,60	5,0553	0,2528	26,541
1,60	5,0523	0,2526	26,524
2,00	5,0443	0,2522	26,483
5,00	4,8460	0,2423	25,442
15,00	4,3495	0,2175	22,835
30,00	3,7833	0,1892	19,862
60,00	3,0299	0,1515	15,907
120,00	2,4747	0,1237	12,992
180,00	2,2391	0,1120	11,755
240,00	2,0832	0,1042	10,937
300,00	1,9955	0,0998	10,476
360,00	1,9312	0,0966	10,139
420,00	1,8850	0,0943	9,896
1800,00	1,8438	0,0922	9,680

Tab. 9-47 Zeitliche Verlauf der Gluconsäureextraktion bei einer Rührergeschwindigkeit von $f = 80\ min^{-1}$; $w_{t,wässr} / \% (g\ g^{-1})$ ist der Massenanteil der Säure in der wässrigen Phase; $w_{0,wässr}(\text{Gluconsäure}) = 5\ \% (g\ g^{-1})$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40\ ^\circ C$.

Zeit / min	Konzentration $w_{t,wässr} / \% (g\ g^{-1})$	Konzentration $c_t / mol\ L^{-1}$	Stoffmenge in wässriger Phase $n_t / mmol$
0,50	5,0351	0,2518	26,435
1,50	4,3971	0,2199	23,085
3,00	4,3279	0,2164	22,721
5,00	4,0742	0,2037	21,390
10,00	3,6696	0,1835	19,266
30,00	3,0970	0,1549	16,259
60,00	2,6050	0,1303	13,676
121,50	2,1624	0,1081	11,353
182,00	2,0169	0,1008	10,589
240,00	1,9104	0,0955	10,030
301,50	1,8458	0,0923	9,690
360,00	1,8143	0,0907	9,525
420,00	1,8162	0,0908	9,535

Tab. 9-48 Zeitliche Verlauf der Gluconsäureextraktion bei einer Rührergeschwindigkeit von $f = 120\ min^{-1}$; $w_{t,wässr} / \% (g\ g^{-1})$ ist der Massenanteil der Säure in der wässrigen Phase; $w_{0,wässr}(\text{Gluconsäure}) = 5\ \% (g\ g^{-1})$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40\ ^\circ C$.

Ermittlung des zeitabhängigen Stoffdurchgangskoeffizienten an Einzeltropfen

Verweilzeit τ / s	$c_{t,org.}(\text{Säure})$ / mmol L ⁻¹	$k_{od,org.}(\text{Säure})$ / m s ⁻¹
7	12,54	-
10	18,30	1,87E-05
12	21,64	1,78E-05
14	24,61	1,69E-05
19	30,79	1,56E-05
29	38,54	1,17E-05
39	42,74	7,62E-06
69	49,87	5,37E-06
129	58,12	4,66E-06

Tab. 9-49 Zeitlicher Verlauf der D-Gluconsäurekonzentration in Einzeltropfen; die Säurekonzentration der wässrigen Phase beträgt 1 % (g g⁻¹), die organische Phase besteht aus 1-Hexanol/TOA ($M_{Amin/Alkohol} = 0,2$ / g g⁻¹), Tropfendurchmesser $d_{Tr} = 3,20$ mm ; Temperatur 40 °C.

9.6 Extraktive Trennung der Glucoseoxigenate

Extraktion von D-Glucarsäure

ν / mol mol ⁻¹	$V_{\text{o/w}}$ / g g ⁻¹	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,508	1,002	5,04%	2,70%	2,40%	86,74%	20,24%	0,89	3,82	2 h	> 24 h
0,996	1,003	5,04%	0,99%	3,16%	87,98%	27,80%	3,19	10,11	2 h	> 24 h
1,992	1,000	5,04%	0,06%	3,26%	89,53%	33,04%	54,32	147,19	2 h	> 24 h
2,994	1,002	5,04%	0,05%	3,43%	89,72%	30,33%	68,50	202,62	2 h	> 24 h

Tab. 9-50 Extraktion von D-Glucarsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

T / °C	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
40	4,99%	0,08%	5,24%	90,54%	25,38%	65,54	233,86	2 h	48 h
60	4,99%	0,12%	5,52%	85,18%	32,60%	46,01	120,19	2 h	48 h
80	4,99%	0,16%	4,97%	86,98%	23,08%	31,08	117,12	2 h	48 h

Tab. 9-51 Temperatureinfluss auf die Extraktion von D-Glucarsäure mit 1-Butanol/TOA; $\nu = 2$, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,99%	0,08%	5,24%	90,54%	25,38%	65,54	233,86	2 h	ca 48 h
140	4,90%	0,10%	4,85%	85,61%	17,54%	48,52	236,84	2 h	ca 36 h
506	4,95%	0,19%	4,68%	90,57%	12,82%	24,65	174,10	1,5 h	ca 30 h
952	4,95%	0,35%	5,19%	92,10%	17,22%	14,83	79,30	0,2	1,5
5003	4,93%	1,27%	4,28%	89,76%	17,04%	3,37	17,74	0,2	0,5

Tab. 9-52 Extraktion von D-Glucarsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von Natriumsulfat; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = 5\%$ (g g⁻¹), $v = 2$, $V_{o/w} = 1$,
 $T = 40\text{ °C}$

Extraktion von D-Glucuronsäure

v / mol mol ⁻¹	$V_{o/w}$ / g g ⁻¹	$w_{0,wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Säure)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{wässr.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$w_{org.}(Wasser)$ / % (g g ⁻¹)	$K_{Säure}$	$S_{Säure/Wasser}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,329	0,996	5,00%	3,96%	1,50%	88,44%	18,73%	0,38	1,78	1 h	20 h
0,505	1,004	5,00%	3,71%	1,73%	88,36%	21,19%	0,47	1,95	1 h	c
1,000	0,998	5,00%	3,62%	1,64%	85,89%	15,24%	0,45	2,55	1 h	18 h
1,998	0,999	5,00%	3,91%	1,37%	85,81%	14,60%	0,35	2,06	30 min	4...5 h
3,005	1,000	5,00%	4,06%	1,05%	87,01%	9,39%	0,26	2,41	30 min	4...5 h

Tab. 9-53 Extraktion von D-Glucuronsäure aus wässriger Lösung mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{o/w} = 1$, $w_{0,wässr.}(Glucuronsäure) = 5\%$ (g g⁻¹).

Extraktion eines Gemisches

$V_{\text{ges.}}$ / mol mol ⁻¹	V_{ow} / g g ⁻¹	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,342	1,007	1,62%	0,69%	0,87%	83,38%	25,90%	1,27	4,08	> 10 h	> 14 h
0,520	1,000	1,62%	0,36%	1,13%	81,52%	18,45%	3,15	13,92	> 10 h	> 14 h
1,012	0,980	1,62%	0,02%	1,10%	76,24%	28,28%	54,91	148,01	> 10 h	> 14 h
2,035	0,986	1,62%	0,01%	1,09%	85,81%	30,55%	109,20	306,68	> 10 h	> 14 h
3,093	1,001	1,62%	0,01%	1,18%	80,08%	24,07%	118,01	392,58	> 10 h	> 14 h

Tab. 9-54 Extraktion von D-Glucarsäure aus einem wässrigen Gemisch bestehend aus D-Glucar-, D-Glucon- und D-Glucuronsäure mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{\text{ow}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 1,6 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

$V_{\text{ges.}}$ / mol mol ⁻¹	V_{ow} / g g ⁻¹	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,342	1,007	1,67%	1,54%	0,43%	83,38%	25,90%	0,28	0,89	> 10 h	> 14 h
0,520	1,000	1,67%	1,30%	0,50%	81,52%	18,45%	0,38	1,70	> 10 h	> 14 h
1,012	0,980	1,67%	0,55%	0,95%	76,24%	28,28%	1,72	4,64	> 10 h	> 14 h
2,035	0,986	1,67%	0,33%	1,02%	85,81%	30,55%	3,08	8,65	> 10 h	> 14 h
3,093	1,001	1,67%	0,48%	1,00%	80,08%	24,07%	2,08	6,92	> 10 h	> 14 h

Tab. 9-55 Extraktion von D-Gluconsäure aus einem wässrigen Gemisch bestehend aus D-Glucar-, D-Glucon- und D-Glucuronsäure mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{\text{ow}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = 1,6 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

$V_{\text{ges.}}$ / mol mol ⁻¹	$V_{\text{o/w}}$ / g g ⁻¹	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0,342	1,007	1,56%	1,61%	0,30%	83,38%	25,90%	0,19	0,60	> 10 h	> 14 h
0,520	1,000	1,56%	1,52%	0,25%	81,52%	18,45%	0,16	0,72	> 10 h	> 14 h
1,012	0,980	1,56%	1,28%	0,62%	76,24%	28,28%	0,48	1,30	> 10 h	> 14 h
2,035	0,986	1,56%	1,16%	0,66%	85,81%	30,55%	0,57	1,59	> 10 h	> 14 h
3,093	1,001	1,56%	1,31%	0,53%	80,08%	24,07%	0,41	1,36	> 10 h	> 14 h

Tab. 9-56 Extraktion von D-Glucuronsäure aus einem wässrigen Gemisch bestehend aus D-Glucar-, D-Glucon- und D-Glucuronsäure mit 1-Butanol/TOA; Temperatur 40 °C, $V_{\text{o/w}} = 1$, $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucarsäure}) = w_{0,\text{wässr.}}(\text{Gluconsäure}) = w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucuronsäure}) = 1,6 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

9.7 Isolierung von Milchsäure aus wässriger Lösung durch Reaktivextraktion

Extraktion von Milchsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von Elektrolyten

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Elektrolyt})$ / ppm (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,98%	0,11%	4,39%	95,89%	8,18%	41,16	482,31	2	15 h
152	4,99%	0,14%	4,42%	95,50%	8,34%	32,04	366,67	< 0,5	15 h
716	4,98%	0,20%	4,30%	95,47%	8,93%	21,34	228,26	< 0,5	15
1384	4,90%	0,28%	4,29%	95,18%	9,00%	15,16	160,27	< 0,5	10
7085	4,99%	0,97%	3,72%	94,65%	9,27%	3,83	39,12	< 0,5	1,5

Tab. 9-57 Extraktion von Milchsäure mit 1-Butanol/TOA in Gegenwart von Natriumsulfat; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Milchsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $v = 2$, $V_{\text{ow}} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$K_{\text{Säure}}$	$S_{\text{Säure/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
0	4,98%	0,11%	4,39%	95,89%	8,18%	41,16	482,31	2	15 h
1,03	4,99%	0,11%	4,35%	95,63%	9,17%	38,21	398,42	< 0,2	0,5
2,97	4,95%	0,12%	4,41%	95,92%	9,39%	37,00	378,07	< 0,2	0,5
5,02	4,99%	0,13%	4,36%	95,32%	8,91%	32,66	349,31	< 0,2	0,5

Tab. 9-58 Extraktion von Milchsäure in Gegenwart von D-Glucose; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Milchsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{0,\text{wässr.}}(\text{Säure})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Glucose})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{wässr.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	$w_{\text{org.}}(\text{Wasser})$ / % (g g ⁻¹)	K_{Glucose}	$S_{\text{Glucose/Wasser}}$	$t_{k,1}$ / min	$t_{k,2}$ / min
1,03%	4,99%	1,06%	0,07%	94,39%	9,17%	0,07	0,67	< 0,2	0,5
2,97%	4,95%	3,26%	0,06%	92,48%	9,39%	0,02	0,17	< 0,2	0,5
5,02%	4,99%	5,56%	0,10%	90,48%	8,91%	0,02	0,18	< 0,2	0,5

Tab. 9-59 Coextraktion der D-Glucose im gleichen Experiment; $w_{0,\text{wässr.}}(\text{Milchsäure}) = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, $v = 2$, $V_{o/w} = 1$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Joachim Hirth

Sandheckenweg 31
64823 Groß-Umstadt

12.11.2002

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Joachim Hirth)

Joachim Hirth

Sandheckenweg 31
64823 Groß-Umstadt

12.11.2002

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Joachim Hirth)

Lebenslauf

Name: Joachim Hirth
Geburtsdatum: 23. August 1971
Geburtsort: Groß-Umstadt
Anschrift: Sandheckenweg 31
64823 Groß-Umstadt
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul Ausbildung:

1978 – 1984 Grundschole und Förderstufe, Groß-Umstadt
1984 – 1991 Max-Planck-Gymnasium, Groß-Umstadt,
Abschluss: Abitur („gut“)

Zivildienst:

07/1991 – 09/1992 Schlossberg-Klinik, Bad König

Hochschulausbildung:

10/1992 – 02/1999 *Studium der Chemie an der TU Darmstadt*
Fachrichtung: Chemische Technologie
Diplomarbeit: „Chemie einfacher Kohlenhydrate in nah-
und überkritischem Wasser:
Die Dehydratisierung von D-Fructose zu
5-Hydroxymethylfurfural“
Abschluss: Diplom-Ingenieur („gut“)

seit 04/1999 *Promotion an der TU Darmstadt*
Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Fachrichtung: Chemische Technologie

Bisherige Tätigkeiten:

06/1999 – 05/2002 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst Berl-Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt*

seit 11/2002 *Mitarbeiter der Linde AG, Aschaffenburg,
Bereich: Entwicklung*

Groß-Umstadt, 12. November 2002

(Joachim Hirth)